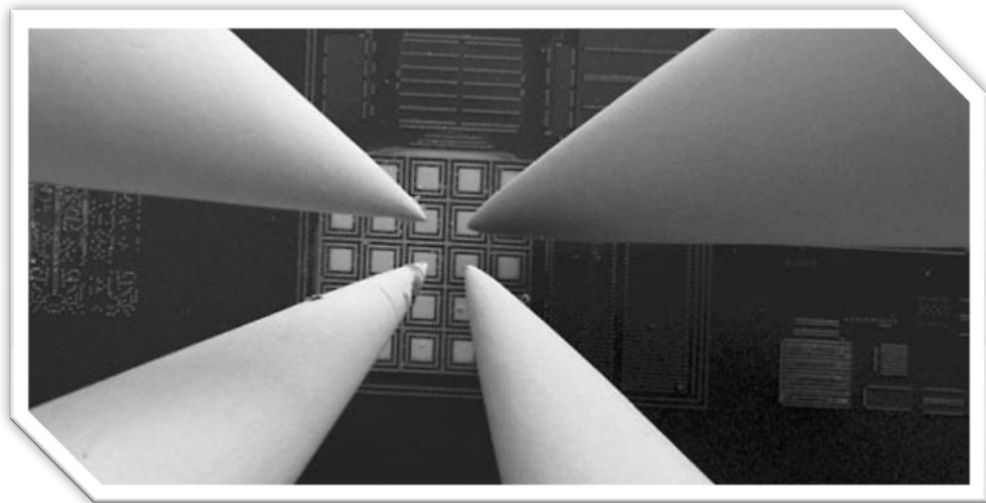




ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΚΑΙ  
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. Κυμάκης Εμμανουήλ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : Δασκαλόπουλος Κριτόλαος

## Περιεχόμενα

Σκοπός της πτυχιακής.....	1
1 Που και από τι εξαρτάται η ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	2
1.1 Ηλεκτρονική δομή .....	2
1.2 Ευκινησία φορέων φορτίου (carrier mobility).....	4
1.3 Σύνδεση ευκινησίας φορέων φορτίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	5
1.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας.....	7
1.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των μετάλλων.....	7
1.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των ημιαγωγών. ....	9
1.4.3 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ευκινησίας φορέων στους ημιαγωγούς.....	10
1.4.4 Συγκέντρωση φορέων φορτίου στους ενδογενείς ημιαγωγούς.....	11
1.4.5 Συγκέντρωση φορέων φορτίου στους ημιαγωγούς με προσμείξεις.....	13
2 Θεωρία ηλεκτρικών μετρήσεων λεπτών υμενίων .....	17
2.1 Ερμηνεία ηλεκτρικών χαρακτηριστικών .....	17
2.1.1 Αντίσταση επιφάνειας (Sheet resistance).....	17
2.1.2 Αντίσταση επαφής (contact resistance).....	18
2.1.3 Έργο εξόδου (work function) και Δυναμικό επαφής .....	19
2.1.4 Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού με ωμικά χαρακτηριστικά .....	20
2.1.5 Επαφή σε λεπτή επίστρωση υλικού - μοντέλο γραμμής μεταφοράς.....	22
2.1.6 Υπολογισμός αντίστασης επαφής με τη μέθοδο γραμμής μεταφοράς.....	24
2.1.7 Το φαινόμενο Hall .....	25
2.1.8 Συγκέντρωση φορέων φορτίου (Hall concentration).....	26
2.1.9 Ευκινησία φορέων φορτίου (Hall mobility) .....	28
2.1.10 Μαγνητοαντίσταση (Magnetoresistance).....	28
2.2 Τεχνικές ηλεκτρικών μετρήσεων λεπτών υμενίων .....	30
2.2.1 Μετρήσεις αγωγιμότητας με τη χρήση τεσσάρων επαφών. ....	30
2.2.2 Διάταξη γέφυρας χαρακτηρισμού Hall (Hall bar geometry).....	32
2.2.3 Η μέθοδος του Van der Pauw.....	33
3 Οι ιδιότητες του γραφενίου και η ένταξη του σε ηλεκτρονικές διατάξεις.....	36
3.1 Βασικά χαρακτηριστικά ηλεκτρονικής δομής.....	36
3.2 Οικογένεια υλικών μερικών στρώσεων Γραφενίου. (FLG) .....	37
3.3 Ρύθμιση ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω ηλεκτροστατικής πύλης.....	37
3.4 Διατάξεις γραφενίου με δυο ηλεκτροστατικές πύλες. ....	38

3.5 Μέθοδοι κατασκευής διατάξεων γραφενίου με ηλεκτροστατικές πύλες.....	39
3.5.1 Φυγοκεντρική επίστρωση πολυμεθυλο-μεθακρυλικού (PMMA spin coating) .....	40
3.5.2 Εναπόθεση ατομικών στρώσεων (Atomic Layer Deposition) .....	40
3.5.3 Εξάτμιση με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (Electron Beam Evaporation) .....	41
3.5.4 Ηλεκτροστατικές πύλες τύπου αερογέφυρας (Air-bridge gates).....	42
3.5.5 Διαφανείς ηλεκτροστατικές πύλες.....	43
3.6 Παραγωγή γραφενίου με αναγωγή των οξειδίων του. (Reduced Grapheme Oxide)..	44
3.7 Ηλεκτρικές ιδιότητες του ανοιγμένου οξειδίου γραφενίου. ....	45
3.8 Κριτήρια αποδοτικότητας αναγωγής οξειδίων του γραφενίου.....	46
3.9 Νανοσύνθετα υλικά γραφενίου - πολυμερούς.....	47
3.9.1 Αγωγή πολυμερή .....	47
3.9.2 Νανοσύνθετο πολυμερούς (P3HT) & ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO)	49
4 Ηλεκτρικές μετρήσεις επιστρώσεων P3HT - RGO .....	51
4.1 Εξοικείωση με τον εξοπλισμό (Ecopia HMS 3000) .....	51
4.1.1 Χρήσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά.....	51
4.1.2 Παραμετροποίηση και κατανόηση αποτελεσμάτων .....	52
4.1.3 Διαδικασία μέτρησης δείγματος.....	56
4.2 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων .....	58
4.2.1 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 0%P3HT και 100%RGO (αναγωγή με NaOH) .....	59
4.2.2 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 20%P3HT και 20%RGO (αναγωγή με NaOH) .....	61
4.2.3 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 70%P3HT και 20%RGO (αναγωγή με NaOH) .....	63
4.2.4 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 40%P3HT και 60%RGO (αναγωγή με NaOH) .....	65
4.2.5 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 80%P3HT και 20%RGO (αναγωγή με KOH) .....	67
4.2.6 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 70%P3HT και 30%RGO (αναγωγή με KOH) .....	69
4.2.7 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 80%P3HT και 20%RGO (θερμική αναγωγή) .....	71
4.2.8 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 80%P3HT και 20%RGO (θερμική αναγωγή) .....	73
4.2.9 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα.....	75
4.2.10 Παράγοντες που επηρέασαν αρνητικά την ακρίβεια των μετρήσεων.....	78
4.2.11 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα. ....	81
Αναφορές - βιβλιογραφία.....	83

## Σκοπός της πτυχιακής

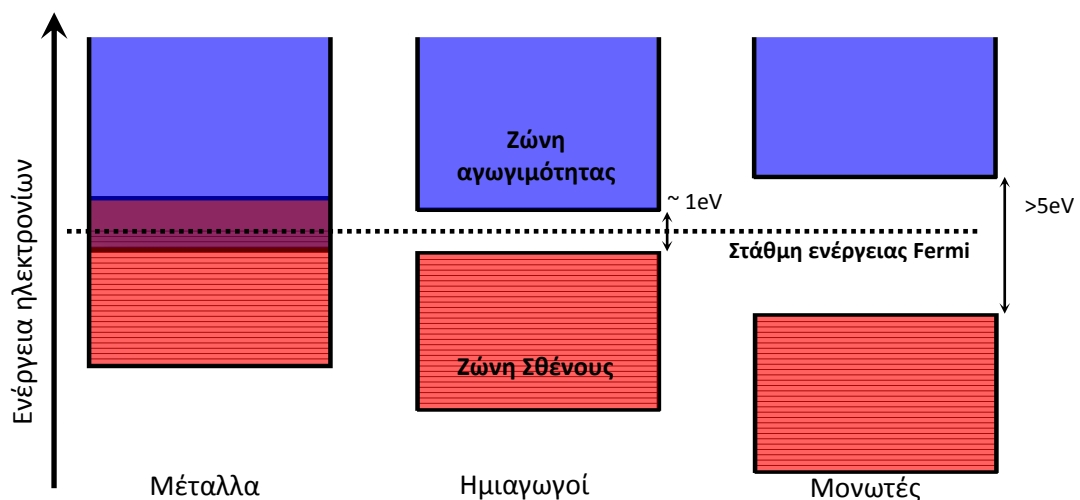
Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών διατάξεων εδώ και αρκετές δεκαετίες βασίζεται στις ηλεκτρονικές ιδιότητες λεπτών στρωμάτων αγωγών, ημιαγωγών και διηλεκτρικών. Σημαντικό ρολό στο σχεδιασμό και την υλοποίηση αυτών των διατάξεων παίζουν οι διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών, αλλά και της μεταβολής των χαρακτηριστικών τους σύμφωνα με τις συνθήκες λειτουργίας.

Σκοπός αυτής της πτυχιακής είναι η παροχή ενός εγχειριδίου ικανών θεωρητικών γνώσεων, που θα επιτρέψει σε όποιον έχει στοιχειώδεις γνώσεις ηλεκτρολογίας και φυσικής, τη κατανόηση των μηχανισμών που ορίζουν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών ως τμήματα ηλεκτρονικών διατάξεων. Επίσης, αναπτύσσεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για τη διεξαγωγή ηλεκτρικών μετρήσεων αγώγιμων λεπτών υμενίων, βασιζόμενες σε τεχνικές τεσσάρων επαφών, ενώ στο τέλος παρουσιάζονται στοιχεία εφαρμογών με πρωτοπόρα υλικά.

# 1 Που και από τι εξαρτάται η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

## 1.1 Ηλεκτρονική δομή

Καθώς όλα τα υλικά αποτελούνται από τους ίδιους δομικούς λίθους, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους καθορίζονται από τη σύνθεση μορίων, με άτομα ίδιων ή διαφορετικών χαρακτηριστικών, όπως ο ατομικός αριθμός και η ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων τους. Ο ατομικός αριθμός αναφέρεται στον αριθμό πρωτονίων ενός ατόμου και αποτελεί μετρώ καθορισμού της ισχύος ηλεκτρικού πεδίου που μπορεί να δημιουργήσει ο πυρήνας. Βάσει αυτού, καθορίζεται και ο αριθμός ηλεκτρονίων που απαιτούνται για να υπάρχει ηλεκτρική ισορροπία στο άτομο. Όσο μεγαλύτερη τροχιά μπορεί να διαγράψει κάθε ηλεκτρόνιο, ακόμα κι αν αυτό σημαίνει ότι αυτή θα ξεφύγει από τα στενά όρια ενός ατόμου, τόσο υψηλότερη η ενεργειακή στάθμη στην οποία βρίσκεται. Για να έχουμε μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου, θα πρέπει να υπάρχουν ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια που είναι σε θέση να μετακινούνται με σχετική ελευθερία μέσα στην υλη. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην ατομική δομή ενός υλικού, και η κατανομή τους στις διάφορες ενεργειακές στάθμες, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του. Ανάλογα με το υλικό, όποιες ενεργειακές στάθμες επιτρέπουν την αποχώρηση ηλεκτρονίων από τα άτομα, περιλαμβάνονται στην ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας. Οι αμέσως χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες, αντιστοιχούν στην ενεργειακή ζώνη σθένους. Το ενεργειακό χάσμα που μπορεί να προκύψει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας (δηλαδή το ενδιάμεσο εύρος ενεργειακών σταθμών όπου δεν μπορεί να βρεθεί καμία τροχιά ηλεκτρονίου), είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των ημιαγωγών και τον μονωτικών υλικών, ενώ στα μέταλλα αυτό το χάσμα απουσιάζει.



**Σχήμα 1.1** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών που παρουσιάζει τις τυπικές διαφορές στις ηλεκτρονικές δομές των υλικών που καθορίζουν την αγωγιμότητα τους.

Η ενέργεια Fermi αντιστοιχεί στην ανώτερη, κατειλημμένη από τροχιά ηλεκτρονίου, ενεργειακή στάθμη σε ένα δεδομένο υλικό, στους 0 βαθμούς Kelvin. Στους ημιαγωγούς και τους μονωτές, αυτό το επίπεδο τοποθετείται υπολογιστικά εντός του ενεργειακού χάσματος. (ως η τροχιά στην οποία υπάρχει 1/2 πιθανότητα να βρεθεί κάποιο ηλεκτρόνιο)

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι στα μέταλλα, ηλεκτρικοί φορείς είναι ηλεκτρόνια που λόγω της ενεργειακής τους κατάστασης μπορούν να μετακινηθούν εντός της κρυσταλλικής δομής του υλικού, παρασυρόμενα από την όποια ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου.

Στους ημιαγωγούς, η ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων είναι τέτοια ώστε να συμπληρώνεται η ενεργειακή ζώνη σθένους, μην επιτρέποντας πιθανές μεταβολές ενεργείας μέσα σε αυτή, ενώ ταυτόχρονα η ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας είναι άδεια. Ο μόνος λόγος που τους επιτρέπει, υπό συνθήκες, να άγουν ηλεκτρικά φορτία, είναι το σχετικά μικρό ενεργειακό χάσμα που παρουσιάζεται μεταξύ των ενεργειακών ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Έτσι εμφανίζεται η πιθανότητα για κάποιο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας με τη βοήθεια μικρής προσφοράς ενέργειας. (πχ λόγω θερμότητας.) Σε αυτή τη περίπτωση, το ρόλο των ηλεκτρικών φορέων αναλαμβάνουν, παράλληλα με τα ηλεκτρόνια, και οι μετακινούμενες οπές. "Οπές" ονομάζονται οι κενές θέσεις ηλεκτρονίων που δημιουργούνται καθώς αυτά αποχωρούν από την ζώνη σθένους. Οι κενές θέσεις ηλεκτρονίων (οπές) δημιουργούν τοπική αύξηση θετικού ηλεκτρικού φορτίου και κατά συνέπεια έλκουν ηλεκτρόνια που αποχώρησαν αντίστοιχα από γειτονικά άτομα, προκαλώντας νέες κενές θέσεις σε αυτά. Αυτές οι μετακινήσεις κενών θέσεων (οπών) δρουν ως θετικά φορτισμένοι ηλεκτρικοί φορείς.

Ιδιαίτερη περίπτωση αποτελούν οι ηλεκτρολύτες, όπου η αγωγιμότητα τους δεν εξαρτάται άμεσα από την κινητικότητα των ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη περίπτωση η μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου γίνεται με τη μετατόπιση ιόντων. Ιόντα είναι άτομα ή μόρια στα οποία ο αριθμός ηλεκτρονίων δεν είναι ίσος με τον αριθμό των πρωτονίων. Αν ο αριθμός των ηλεκτρονίων υπερβαίνει τον αριθμό των πρωτονίων τότε χρησιμοποιείται ο όρος ανιόν δηλώνοντας το αρνητικό φορτίο του ιόντος. Αντίστοιχα, ο όρος κατιόν χρησιμοποιείται όταν ο αριθμός των πρωτονίων είναι μεγαλύτερος απ τον αριθμό των ηλεκτρονίων, δηλώνοντας ένα θετικά φορτισμένο ιόν. Τα ιόντα είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα διαλυμάτων όπου το κυρίαρχο συστατικό δεν είναι αγώγιμο. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι αυτή του νερού όπου στην απόλυτα καθαρή του μορφή δεν είναι αγώγιμο, αλλά στη καθημερινή χρήση παρουσιάζει μια μικρή αγωγιμότητα.

Σε όλα τα παραπάνω υλικά έχουμε ηλεκτρικούς φορείς σε μορφή σωματιδίων. Όπως ισχύει για κάθε σώμα, τα σωματίδια των ηλεκτρικών φορέων απαιτούν την ύπαρξη κάποιας δύναμης για να μεταβληθεί η κινητική τους κατάσταση. Το ρόλο της κινητήριας δύναμης για τη δημιουργία ροής φορέων ηλεκτρικού φορτίου, αναλαμβάνει το ηλεκτρικό πεδίο. Σε περιβάλλον χωρίς εμπόδια, οι ηλεκτρικοί φορείς θα διατηρούσαν αμείωτη την ενεργεία που απέκτησαν από μια πρότερη εφαρμογή της δύναμης ηλεκτρικού πεδίου. Ελάχιστα υλικά όμως έχουν ιδανικά σχηματισμένες ατομικές δομές και πολύ δυσκολότερη είναι η εξουδετέρωση της ταλάντωσης των ατόμων οποιουδήποτε υλικού, εξ αιτίας της θερμικής ενέργειας. Υπό αυτό το καθεστώς, είναι απίθανη μετακίνηση των ηλεκτρικών φορέων χωρίς να υπάρξουν συγκρούσεις μέσα στην ίδια την ατομική δομή των αγώγιμων υλικών. Κατά συνέπεια οι παράγοντες που καθορίζουν την ικανότητα ενός υλικού στην αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος είναι: Το πλήθος των ελεύθερων φορέων φορτίου, και το μέσο χρονικό διάστημα μεταξύ διαδοχικών συγκρούσεων των κινούμενων φορέων εντός της ατομικής δομής του υλικού.

## 1.2 Ευκινησία φορέων φορτίου (carrier mobility)

Η αξιολόγηση της ευκολίας μετακίνησης φορέων φορτίου μέσω της δομής ενός υλικού στηρίζεται στη συμπεριφορά ενός σωματιδίου, ωθούμενο από κάποια δύναμη, στο εσωτερικό ενός ρευστού. Η αντίσταση που αντιμετωπίζει το σωματίδιο υπ αυτές τις συνθήκες, είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη ταχύτητα του, οπότε για κάθε μονάδα δύναμης που ασκείται σε αυτό, αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη οριακή ταχύτητα. Αντίστοιχα, η ευκινησία (mobility) περιγράφει την ταχύτητα μετακίνησης φορέων φορτίου μέσω ενός υλικού, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

$$\mu = \frac{|\vec{u}_d|}{|\vec{E}|}$$

$|\vec{u}_d|$  είναι το μέτρο της ταχύτητας μετακίνησης (drift velocity) μετρούμενο σε m/s

$|\vec{E}|$  είναι το μέτρο του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται μετρούμενο σε V/m

$\mu$  είναι η ευκινησία μετρούμενη σε  $\text{m}^2/\text{V s}$

Ειδικότερα, η ευκινησία ηλεκτρονίων (electron mobility) περιγράφει τη μέση ταχύτητα μετατόπισης (drift velocity) που αναπτύσσουν τα ηλεκτρόνια, ωθόμενα από ηλεκτρικό πεδίο δεδομένου μέτρου, ενώ ταυτόχρονα διασκορπίζονται λόγω των διαδοχικών συγκρούσεων με στοιχεία της ύλης. Με τον ίδιο τρόπο αντιμετωπίζεται και η ευκινησία των οπών (hole mobility), στη περίπτωση των ημιαγωγών, με δεδομένο ότι η κατεύθυνση μετακίνησης των οπών είναι αντίθετη με τη κατεύθυνση μετακίνησης των ηλεκτρονίων.

Η ευκινησία των φορέων φορτίου μπορεί να συνδεθεί προσεγγιστικά με το μέσο χρονικό διάστημα μεταξύ συγκρούσεων, αν υποθέσουμε ότι η σκέδαση των φορέων φορτίου, μετά από κάθε σύγκρουση, αλλάζει την κινητική τους κατάσταση τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις. Οπότε η μέση ταχύτητα των φορέων μηδενίζεται μετά από κάθε σύγκρουση και στη συνέχεια το σύνολο των φορέων αντιμετωπίζεται σαν ένα ομοιόμορφο νέφος με μηδενική ταχύτητα που ξαναξεκινά να επιταχύνει υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου.

$$\mu = \frac{q}{m^*} \bar{\tau}$$

$q$  το στοιχειώδες φορτίο (ηλεκτρικό φορτίο ενός πρωτονίου =  $1.60217646 \times 10^{-19}$  Coulomb)

$m^*$  είναι η, φαινόμενη στο σύστημα, μάζα του φορέα φορτίου (effective mass)

$\bar{\tau}$  ο μέσος χρόνος μεταξύ συγκρούσεων (scattering time)

### 1.3 Σύνδεση ευκινησίας φορέων φορτίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Θεωρώντας ότι όλοι οι φορείς φορτίου, σε ένα τμήμα αγώγιμου υλικού, μετακινούνται προς την ίδια κατεύθυνση, ηλεκτρικό ρεύμα ορίζεται: ο λόγος του συνολικού φορτίου που ανατέθηκε στους φορείς, ως προς τον απαιτούμενο χρόνο για τη μεταφορά του φορτίου μέσω του υλικού

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{Q}{L/u_d}$$

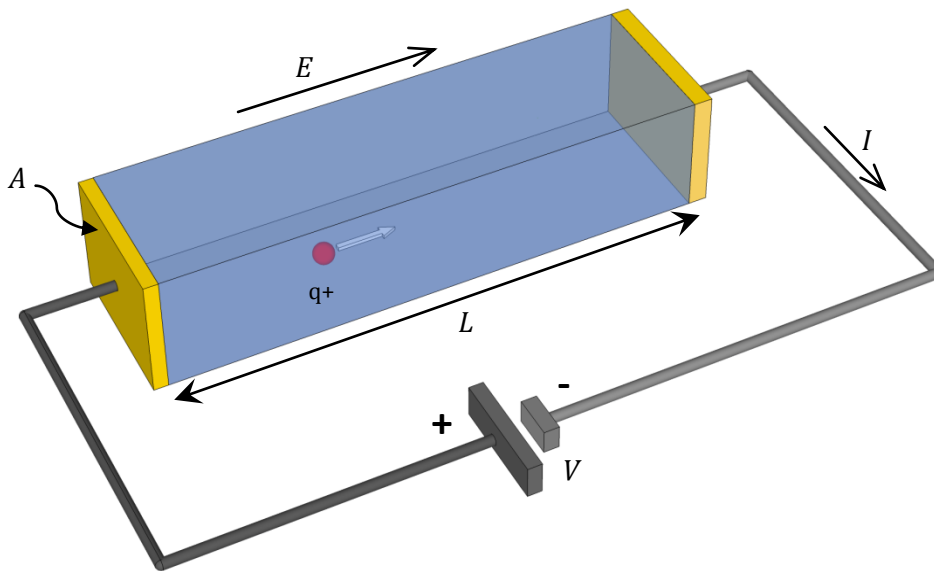
$Q$  το ηλεκτρικό φορτίο που περιέχεται στο τμήμα του υλικού. (Coulombs)

$L$  το μήκος του υλικού, συμφώνα με τη κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. (σε μέτρα)

$u_d$  η ταχύτητα μεταφοράς των φορέων φορτίου κατά μήκος του υλικού. (m/s)

$t$  ο χρόνος (sec) που χρειάζονται οι φορείς φορτίου για να διανύσουν το μήκος  $L$ . ( $t = L/v$ )

$I$  το ηλεκτρικό ρεύμα. (Amperes)



Σχήμα 1.2 Συμβολικό σχέδιο τμήματος αγώγιμου που επιτρέπει την ευκινησία θετικών φορέων φορτίου. Διευκρινίζεται η αντιστοιχία των συμβολισμών με τα φυσικά μεγέθη.

Η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος είναι: ο λόγος ηλεκτρικού ρεύματος στο εσωτερικό ενός αγώγιμου υλικού προς το εμβαδό της, κάθετης ως προς τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος, διατομής του. Βάσει του ορισμού του ηλεκτρικού ρεύματος, η πυκνότητα του μπορεί άμεσα να εκφραστεί συναρτήσει της πυκνότητας φορέων φορτίου.

$$\vec{J} = \frac{\vec{I}}{A} = \frac{Q}{AL} \vec{u}_d = p_q \vec{u}_d$$

$J$  η πυκνότητα του ρεύματος (Amperes/m<sup>2</sup>)

$A$  το εμβαδό διατομής κάθετης προς τη φορά του ρεύματος

$p_q$  η πυκνότητα φορέων φορτίου στο χώρο (στοιχειώδες φορτίο \* πλήθος/όγκος)

Για τους αρνητικά φορτισμένους ηλεκτρικούς φορείς, (ηλεκτρόνια) ισχύει:  $\vec{J} = -qn\vec{u}_d$

Ενώ για τους θετικά φορτισμένους ηλεκτρικούς φορείς (οπές) ισχύει:  $\vec{J} = qp\vec{u}_d$

όπου  $n$  = η πυκνότητα ηλεκτρονίων (πλήθος/όγκος) και  $p$  = η πυκνότητα οπών.



Η αγωγιμότητα ενός υλικού ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας ρεύματος, προς το ηλεκτρικό πεδίο που το προκαλεί. Καθώς η πυκνότητα ρεύματος ισοδυναμεί με το γινόμενο της συγκέντρωσης φορέων φορτίου επί το στοιχειώδες φορτίο του κάθε φορέα επί τη ταχύτητα μετατόπισης των φορέων, είναι δυνατό να εκφραστεί και ως συνάρτηση της ευκινησίας (mobility) των ηλεκτρικών φορέων. Δεδομένου ότι στους ημιαγωγούς η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αρνητικά αλλά και θετικά φορτία, η πυκνότητα ρεύματος ισούται με το άθροισμα των επιμέρους πυκνοτήτων που οφείλονται στα ηλεκτρόνια και τις οπές. Για τα μέταλλα ισχύουν οι ίδιοι υπολογισμοί, θέτοντας μηδενική τη ευκινησία θετικών φορτίων (οπών), αφού σε αυτά η αγωγιμότητα μόνο στην ευκινησία των ηλεκτρονίων.

$$J = qn u_e + qp u_h \xrightarrow{\mu = \frac{u_d}{E}} J = q(n\mu_n + p\mu_p) * E$$

$u_e$  η ταχύτητα μετακίνησης (drift velocity) των ηλεκτρονίων.

$u_h$  η ταχύτητα μετακίνησης (drift velocity) των οπών.

$\mu_n$  η ευκινησία (mobility) των αρνητικά φορτισμένων φορέων φορτίου. (ηλεκτρόνια)

$\mu_p$  η ευκινησία (mobility) των θετικά φορτισμένων φορέων φορτίου. (οπές)

$E$  το ηλεκτρικό πεδίο που ευθύνεται για την μετακίνηση φορέων φορτίου. (V/m)

Κατά συνέπεια, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου και της ευκινησίας αυτών.

$$\sigma = \frac{J}{E} = q(n\mu_n + p\mu_p)$$

$\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε S/m

Η ειδική αντίσταση ορίζεται ως το αντίστροφο της αγωγιμότητας

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)}$$

$\rho$  η ειδική αντίσταση σε  $\Omega \cdot m$  (χρησιμοποιείται το ελληνικό γράμμα  $\rho$ , σε αντίθεση με το λατινικό  $p$  που αναφέρεται στην πυκνότητα θετικών φορέων φορτίου)

## 1.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτή εξάρτηση της αγωγιμότητας κάθε υλικού από τη συγκέντρωση φορέων φορτίου και στην ευκινησία τους. Με τη σειρά τους αυτοί οι δύο παράγοντες είναι άμεσα συνδεδεμένοι με την ατομική φύση του υλικού αλλά και από την ενεργειακή κατάσταση της ύλης λόγω θερμοκρασίας.

Η ενεργεία που συσσωρεύεται στη μάζα ενός υλικού, με την άνοδο της θερμοκρασίας, έχει άμεσο αντίκρισμα στη συχνότητα και το πλάτος των δονήσεων των ατόμων, γύρω απ τις θέσεις ισορροπίας τους. Καθώς τα άτομα δεν είναι δεσμευμένα από μία συγκεκριμένη θέση στο χώρο, αλλά από την αλληλεπίδραση τους με τα γειτονικά άτομα, οι δονήσεις γειτονικών ατόμων δεν είναι ανεξάρτητες. Γι αυτό το λόγο, κυρίως στα κρυσταλλικά υλικά, εξετάζεται η διάδοση αυτών των ελαστικών δονήσεων σε μορφή κύματος που έχει ως μέσο μετάδοσης το δικτύωμα (lattice) που σχηματίζουν τα άτομα. Η ενέργεια αυτή μεταδιδόμενη πια ως κύμα μπορεί να εκφραστεί κβαντικά σε μορφή φωτονίων.

Οι δονήσεις του δικτύωματος των ατόμων, σε κάθε περίπτωση επηρεάζουν τη μετακίνηση ηλεκτρικού φορτίου, αλλά ανάλογα με την ατομική δομή του υλικού, όχι πάντα με τον ίδιο τρόπο. Για παράδειγμα, στα μέταλλα όπου υπάρχει πληθώρα ελεύθερων ηλεκτρονίων, η μετακίνηση των φορτίων δυσχεραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στους ημιαγωγούς όπου ο κύριος λόγος περιορισμού της αγωγιμότητας είναι η έλλειψη ελεύθερων φορέων φορτίου, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη δημιουργία νέων φορέων. Συνεπώς, η επίδραση της θερμοκρασίας θα πρέπει να εξεταστεί ξεχωριστά ανά περίπτωση.

### 1.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των μετάλλων.

Η ειδική αγωγιμότητα στα μέταλλα επηρεάζεται αρνητικά από δυο κύριους παράγοντες: τις προσμίξεις / ατέλειες στη κρυσταλλικής δομής τους και από τη σκέδαση των ηλεκτρονίων λόγω των δονήσεων του κρυσταλλικού πλέγματος. Από τους δυο αυτούς παράγοντες, ο δεύτερος ακολουθεί τη θερμοκρασιακή μεταβολή ενώ ο πρώτος παραμένει πρακτικά σταθερός. Καθώς η αγωγιμότητα διατηρεί υψηλές τιμές στα μέταλλα, και επίσης δε μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία, συνηθίζεται η χρήση της ειδικής αντίστασης.

$$\rho = \rho_{res} + \rho_{th}$$

$\rho_{res}$  η εναπομένουσα ειδική αντίσταση (residual resistivity)

$\rho_{th}$  ο λόγω θερμοκρασίας μεταβαλλόμενος παράγοντας της αντίστασης

Ο σταθερός παράγοντας της ειδικής αντίστασης  $\rho_{res}$  καθορίζεται από τα ελαττώματα της κρυσταλλικής δομής του μετάλλου, όπως: η συγκέντρωση και η κατανομή κενών θέσεων/εξαρθρώσεων και ξένων σωμάτων. πχ. Ο μονοκρυσταλλικός χαλκός (το σύνολο της μάζας του χαρακτηρίζεται από την επαναλαμβανόμενη γεωμετρία μίας κρυσταλλικής δομής) θα έχει μικρότερη εναπομένουσα ειδική αντίσταση σε σχέση με τον πολυκρυσταλλικό χαλκό ή ένα κράμα πχ χαλκού-νικελίου. Αυτά τα ελαττώματα αυξάνουν τη σκέδαση των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια μειώνουν την ταχύτητα μετατόπισης τους.

Ο μεταβαλλόμενος λόγω θερμοκρασίας παράγοντας  $\rho_{th}$  στις δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος στο οποίο είναι παραταγμένα τα άτομα του μετάλλου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η συγκέντρωση των φωτονίων αυξάνεται, και συνεπώς η ταχύτητα μετατόπισης των ηλεκτρονίων μειώνεται λόγω σκέδασης. Σημειώνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη στιγμιαία ταχύτητα με την οποία κινούνται τα ηλεκτρόνια προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Όμως η ταχύτητα μετατόπισης (drift velocity) αφορά μόνο τη ροή των ηλεκτρονίων συμφώνα με την διεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

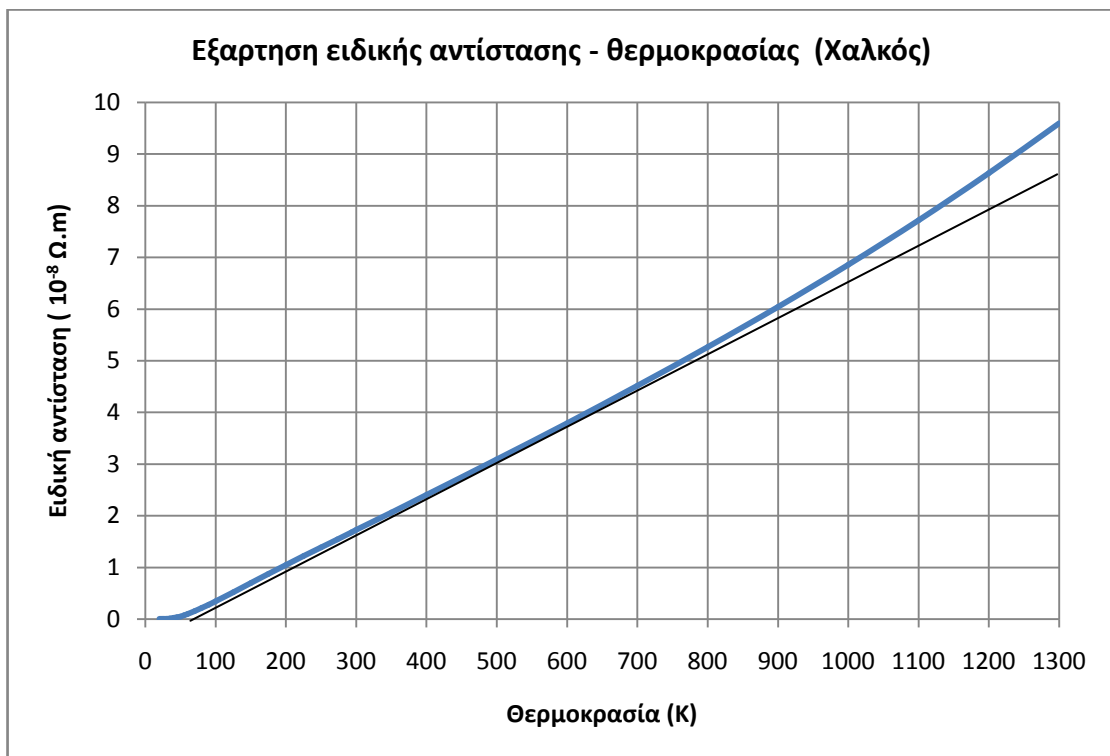
Για την βέλτιστη προσέγγιση της ειδικής αντίστασης σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, πχ. προσεγγίζοντας τους 0 βαθμούς Kelvin, απαιτείται συνάρτηση (πχ Bloch–Grüneisen) όρων στηριζόμενων σε στατιστικά μοντέλα φυσικής στερεάς κατάστασης (Fermi, Debye). Εντούτοις, η πλειονότητα των εφαρμογών καλύπτεται ικανοποιητικά από μια γραμμική προσέγγιση βασιζόμενη σε πειραματικούς συντελεστές.

$$\rho(T) = \rho_0[1 + a(T - T_0)]$$

$\rho_0$  είναι η ειδική αντίσταση στη θερμοκρασία  $T_0$

$a$  είναι ο θερμοκρασιακός συντελεστής της ειδικής αγωγιμότητας

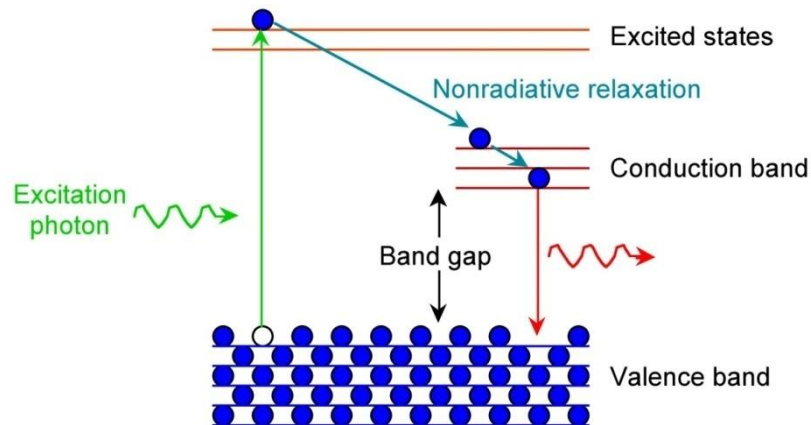
Ο συντελεστής  $a$  διαφέρει μεταξύ διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας, γι αυτό είναι επιθυμητό να επιλέγεται συμφώνα με το θερμοκρασιακό εύρος της εκάστοτε εφαρμογής.



Σχήμα 1.3 Γράφημα ενδεικτικών τιμών ειδικής αντίστασης χαλκού. Η ευθεία έχει χαραχθεί έτσι ώστε να φάνει απόκλιση μια γραμμικής προσέγγισης με  $\rho_0$ ,  $a$ , θερμοκρασίας δωματίου (~300K).

### 1.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των ημιαγωγών.

Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών εξαρτάται επίσης από την ευκινησία αλλά και τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου. Όμως, σε αντίθεση με τα μέταλλα, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου είναι σημαντικά εντονότερη σε σχέση με την αντίστοιχη εξάρτηση της ευκινησίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η συνάρτηση αγωγιμότητας - θερμοκρασίας να κυριαρχείται από την μεταβολή στη συγκέντρωση φορέων φορτίου. Αν ανατρέξουμε στην δομή των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού, θα παρατηρήσουμε ότι ο ενδογενής ημιαγωγός, (καθαρός κρύσταλλος χωρίς προσμείξεις) δεν έχει ηλεκτρόνια που να διατηρούν διαρκώς τη τροχιά τους στην ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας. Ουσιαστικά, δεν έχει διαρκώς ελεύθερους φορείς φορτίου. Φορείς δημιουργούνται όταν δοθεί αρκετή ενέργεια σε κάποιο ηλεκτρόνιο της ενεργειακής ζώνης σθένους έτσι ώστε αυτό να ξεπεράσει το ενεργειακό διάκενο και να βρεθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η προσφορά ενέργειας γίνεται από φωτόνια που παράγονται λόγω της αποθηκευμένης θερμότητας, ως δονήσεις ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, είτε από κάποια πηγή φωτός.



**Σχήμα 1.4** Διέγερση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγής, σε υψηλή ενεργειακή στάθμη εξ αιτίας της ενέργειας φωτονίου. Στη συνέχεια παρατηρούνται τα στάδια επιστροφής προς τη ζώνη σθένους. (Κατά την επιστροφή του ηλεκτρονίου στη ζώνη σθένους, απελευθερώνεται η ενέργεια που απορρόφησε αρχικά)

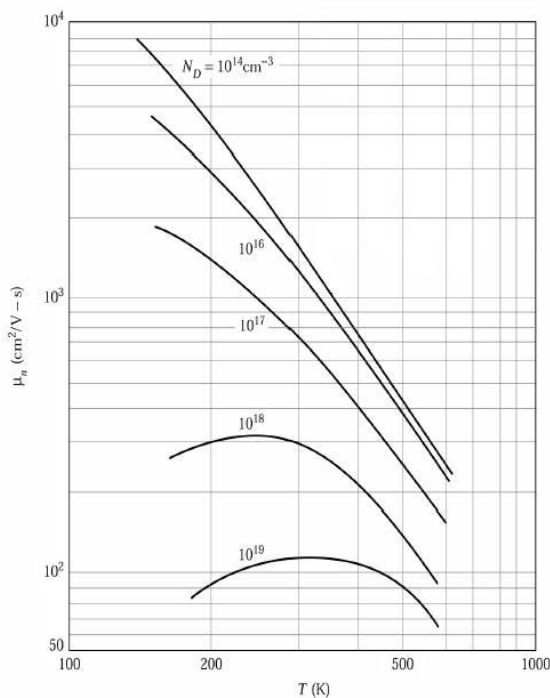
Όσο αυξάνεται η θερμική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος, τόσο αυξάνει η συχνότητα εκπομπής φωτονίων, και κατά συνέπεια αυξάνει η πιθανότητα κάποιου ηλεκτρονίου να βρεθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Φυσικά η αποχώρηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους προκαλεί αύξηση του θετικού φορτίου στα άτομα, με αποτέλεσμα αυτή η εμφάνιση ελεύθερων φορέων φορτίου να είναι βραχυχρόνια, καθώς τα ηλεκτρόνια καλύπτουν τις κενές θέσεις που έχουν δημιουργηθεί στη ζώνη σθένους. Κατ' αυτό το τρόπο, η ελευθέρωση φορέων φορτίου δε λειτουργεί αθροιστικά, αλλά εξαρτάται από τη συχνότητα που γίνεται η διέγερση των ηλεκτρονίων από φωτόνια, και κατά συνέπεια από τη θερμοκρασία του ημιαγωγού. Η μετακίνηση των δημιουργούμενων φορέων φορτίου εμφανίζει αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή που παρατηρείται στα μέταλλα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πράγματι αυξάνεται η σκέδαση των φορέων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ενδογενούς ημιαγωγού και μειώνεται η ευκινησία τους κατά τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όμως η επίδραση της ανόδου της θερμοκρασίας συνδέεται εκθετικά με την δημιουργία φορέων φορτίου με αποτέλεσμα να υπερκαλύπτεται η αρνητική επίδραση στη ευκινησία.

### 1.4.3 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ευκινησίας φορέων στους ημιαγωγούς

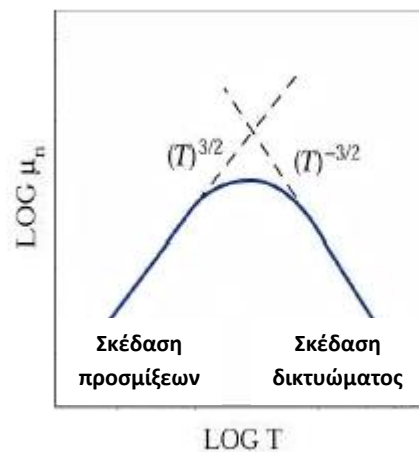
Υπάρχουν δυο βασικοί μηχανισμοί επιβράδυνσης των φορέων φορτίου, που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία: η σκέδαση στο δικτύωμα των ατόμων (lattice scattering) και η σκέδαση εξ αιτίας της παρουσίας ξένων ατόμων (impurity scattering) λόγω ατελειών ή νόθευσης του ημιαγωγού.

Η σκέδαση στο δικτύωμα ατόμων βασίζεται στις ίδιες αρχές που ισχύουν για τα μέταλλα. Η σκέδαση των φορέων κατά τη κυμάτωση του δικτυώματος περιλαμβάνει την απορρόφηση ή την εκπομπή φωτονίων. Η πυκνότητα των φωτονίων αυξάνεται με τη θερμοκρασία και αντίστοιχα αυξάνεται η σκέδαση, περιορίζοντας την ευκινησία φορέων. Σε ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, η εξάρτηση της ευκινησίας είναι ανάλογη με  $\sim T^{-3/2}$ .

Η σκέδαση λόγω ξένων ατόμων στη κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού είναι ένας ουσιαστικός παράγοντας που επιδρά στην ευκινησία των φορέων φορτίου, ειδικά όταν αυτά τα άτομα είναι ηλεκτρικά φορτισμένα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων ατόμων αποτελούν οι δότες και οι αποδεκτές ηλεκτρονίων, με τα οποία εσκεμμένα γίνεται η νόθευση, για τη δημιουργία ημιαγωγών με τα επιθυμητά ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά ( $\rho, \eta$ ). Η ένταση της σκέδασης εξ αιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, μεταξύ των φορέων φορτίου και των ιονισμένων ξένων ατόμων, εξαρτάται από τον χρόνο αλληλεπίδρασης και το πλήθος των ξένων ατόμων. Μεγάλες συγκεντρώσεις ξένων ατόμων, προκαλούν μείωση της ευκινησίας των φορέων φορτίου. Ο χρόνος αλληλεπίδρασης είναι άμεσα συνδεδεμένος με τη σχετική ταχύτητα μεταξύ φορέα και του ιονισμένου ξένου ατόμου, και εξαρτάται από την θερμική ταχύτητα των φορέων φορτίου. Η θερμική ταχύτητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του ημιαγωγού και κατά συνέπεια ο χρόνος αλληλεπίδρασης των φορέων με τα ξένα άτομα μειώνεται. Κατ' αυτό το τρόπο η σκέδαση μειώνεται, επιτρέποντας αύξηση της ευκινησίας φορέων, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η μεταβολή της ευκινησίας εξ αιτίας των ξένων ατόμων είναι ανάλογη με:  $\sim T^{3/2}/N_D$  όπου  $N_D$  είναι η πυκνότητα των φορτισμένων ξένων ατόμων και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin.



Σχήμα 1.5 Αριστερά: Η ευκινησία συναρτήσεϊ της θερμοκρασίας για διάφορες πυκνότητες προσμίξεων στο πυρίτιο. Κάτω: η απεικόνιση των προσεγγιστικών ρυθμών μεταβολής.



#### 1.4.4 Συγκέντρωση φορέων φορτίου στους ενδογενείς ημιαγωγούς

Η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας στους ημιαγωγούς χωρίς προσμίξεις, υπολογίζεται βάσει της πυκνότητας των δυνατών ενεργειακών καταστάσεων που μπορεί να φιλοξενήσει η ζώνη αγωγιμότητας και της πιθανότητας κατάληψης τους. Η συγκέντρωση ενεργειακών καταστάσεων  $g_C(E)$  υπολογίζεται σύμφωνα με λύσεις εξισώσεων Schrödinger και η πιθανότητα κατάληψης τους  $f(E)$  υπολογίζεται κατά Fermi-Dirac.

$$n(E) = g_C(E)f(E)$$

Καθώς οι οπές αντιστοιχούν σε κενές θέσεις στην ζώνη σθένους, η πιθανότητα ύπαρξης τους ισούται με τη πιθανότητα μη κατάληψης των συγκεκριμένων ενεργειακών καταστάσεων, έτσι η πυκνότητα οπών ανά μονάδα ενέργειας  $p(E)$ , είναι:

$$p(E) = g_V(E)[1 - f(E)]$$

Όπου  $g_V(E)$  η πυκνότητα των διαθέσιμων ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη σθένους. Στη συνέχεια, η πυκνότητα των φορέων φορτίου υπολογίζεται ολοκληρώνοντας τη πυκνότητα φορέων ανά μονάδα ενέργειας, για κάθε πιθανή ενεργειακή κατάσταση εντός τη ζώνης αγωγής ή σθένους ανάλογα με το είδος του φορέα.

$$n = \int_{E_c}^{\text{ανώτατη } E_c} n(E)dE \quad , \quad p = \int_{\text{κατώτατη } E_v}^{E_v} p(E)dE$$

Με δεδομένο όμως ότι οι ενδογενείς ημιαγωγοί συνήθως δεν είναι εκφυλιζόμενοι, δηλαδή η ενέργεια Fermi (το ενεργειακό επίπεδο κατάστασης όπου υπάρχει 1/2 πιθανότητα να είναι κατειλημμένη) απέχει αρκετά (3kT) από τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, είναι δυνατό να υπολογιστεί η πυκνότητα φορέων προσεγγιστικά, με μια απλούστερη εκθετική συνάρτηση βασιζόμενη στη κατανομή κατά Maxwell-Boltzmann.

$$n = N_C e^{(E_i - E_c)/kT} \quad , \quad p = N_V e^{(E_v - E_i)/kT}$$

$n, p$  η συγκέντρωση αρνητικών και θετικών φορέων φορτίου αντίστοιχα.

$E_i$  η ενέργεια Fermi του ενδογενούς (intrinsic) ημιαγωγού στη θερμοκρασία T.

$E_c, E_v$  οι οριακές στάθμες ενεργειακών ζωνών αγωγιμότητας και σθένους.

$k$  η σταθερά του Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$

Οι ισοδύναμες πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για τη ζώνη αγωγιμότητας ( $N_C$ ) και για τη ζώνη σθένους ( $N_V$ ), είναι ίσες με:

$$N_C = 2 \left[ \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right]^{3/2} \quad , \quad N_V = 2 \left[ \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$m_e^*, m_h^*$  οι φαινόμενες στο σύστημα μάζες (effective mass) των ηλεκτρονίων και των οπών.

$h$  η σταθερά του Planck =  $6.626068 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup> kg / s

Καθώς στους ενδογενείς ημιαγωγούς, ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας ισούται με τον αριθμό των οπών της ζώνης σθένους, είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν ως μια κοινή συνολική ποσότητα φορέων φορτίου. Παράλληλα, λόγω θερμικής ισορροπίας ισχύει ο νομός δράσης (ισορροπίας) των μαζών (mass action law) :  $np = n_i^2$ .

Κατά τον συνδυασμό των εξισώσεων συγκέντρωσης  $n$  και  $p$  φορέων φορτίου, σύμφωνα με τον  $np = n_i^2$ , η ενέργεια Fermi απαλείφεται, έχοντας ως αποτέλεσμα μια έκφραση που αποδίδει το σύνολο των φορέων φορτίου ενός ενδογενούς ημιαγωγού ως συνάρτηση των πυκνοτήτων  $N_c, N_v$  ενεργειακών καταστάσεων και του ενεργειακού χάσματος  $E_g = E_c - E_v$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2kT}$$

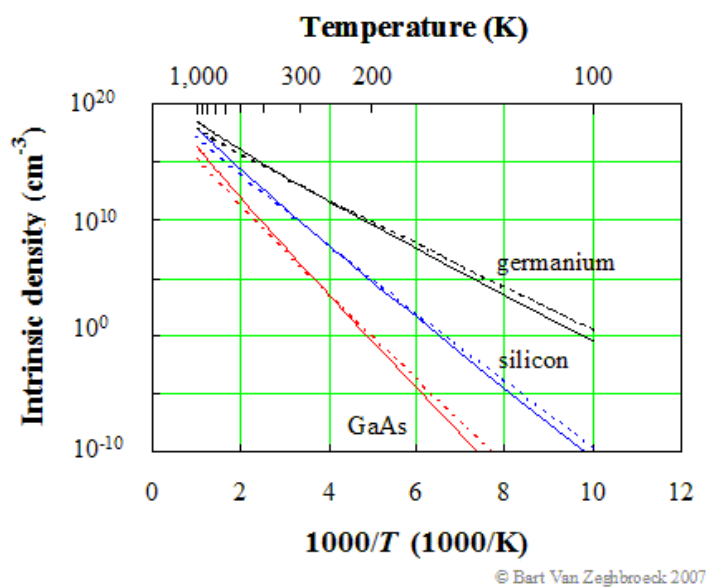
Όπου  $n_i$  συνολική συγκέντρωση φορέων φορτίου του ενδογενούς ημιαγωγού.

Η συγκέντρωση φορέων φορτίου στον ενδογενή ημιαγωγό επηρεάζεται εκθετικά από την θερμοκρασία και το ενεργειακό διάκενο. Για την ακριβέστερη μελέτη της επίδραση της θερμοκρασίας θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπ όψιν η επιρροή στη πυκνότητα δυνατών ενεργειακών καταστάσεων ( $N_c, N_v$ ) αλλά και στο ενεργειακό διάκενο  $E_g$ .

Το ενεργειακό διάκενο μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό εξηγείται αν αναλογιστεί κανείς ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων στο υλικού μεγαλώνει λόγω των ατομικών δονήσεων (Η αιτία της διαστολής). Η μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των ατόμων, ελαττώνει το μέσο δυναμικό που δέχονται τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ενεργειακό χάσμα. (Απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να μεταβούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος ορίζεται βάσει πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με τον κάτω τύπο.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

Όπου το ενεργειακό χάσμα στους 0 K,  $E_g(0)$ , αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος του υλικού και οι συντελεστές  $\alpha, \beta$  είναι ορισμένοι έτσι ώστε να επαληθεύεται ο τύπος πειραματικά. πχ για το πυρίτιο (Si):  $E_g(0) = 1,116\text{eV}$ ,  $\alpha = 0,473\text{meV/K}$ ,  $\beta = 636\text{K}$

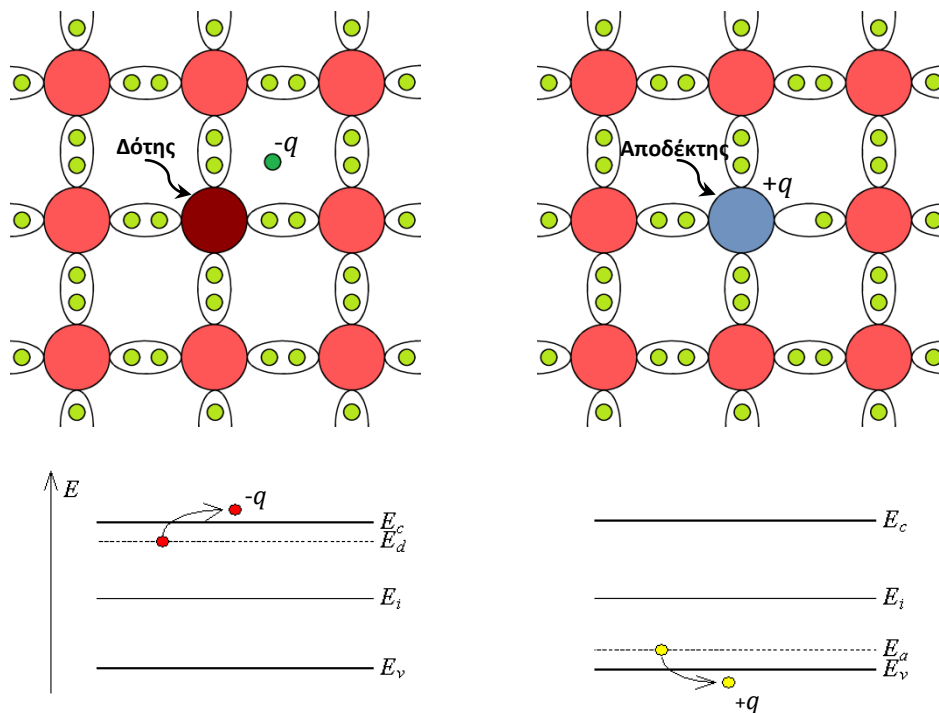


Σχήμα: 1.6 Διάγραμμα σε λογαριθμικούς άξονες, της πυκνότητας φορέων φορτίου των ενδογενών ημιαγωγών συναρτήσει τη θερμοκρασίας.



### 1.4.5 Συγκέντρωση φορέων φορτίου στους ημιαγωγούς με προσμείξεις

Ένας ημιαγωγός χαρακτηρίζεται εξωγενής (extrinsic) όταν στην κρυσταλλική του δομή έχουν εμφυτευτεί ξένα άτομα (impurities). Αυτό μπορεί να προκληθεί από κάποια ατέλεια στη διαδικασία ανάπτυξης του κρυστάλλου, αλλά συνήθως σε μια εσκεμμένη διαδικασία νόθευσης του ημιαγωγού, με σκοπό τη αύξηση φορέων φορτίου. Για παράδειγμα, σε ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge), όπου τα άτομα δημιουργούν τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους, επιδιώκεται η νόθευση (doping) με άτομα πεντασθενών ή τρισθενών στοιχείων. Ως αποτέλεσμα νόθευσης με πεντασθενές στοιχείο, πχ φωσφορος (P), αρσενικό (As), αντιμόνιο (Sb) κ.α, για κάθε άτομο πρόσμειξης θα παραμείνει ένα ηλεκτρόνιο σθένους αδέσμευτο. Σε αυτή τη περίπτωση το στοιχείο πρόσμειξης ονομάζεται δότης (donor), καθώς προσφέρει στη κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, αδέσμευτα ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα στη περίπτωση νόθευσης με τρισθενή στοιχεία όπως τα Βόρειο(B), Αλουμίνιο(AL), Ψευδάργυρος(Zn), Γάλλιο(Ga), Ίνδιο(In),κ.α, σε κάθε άτομο πρόσμειξης παραμένει μια κενή θέση ηλεκτρονίου (οπή) και κατά συνέπεια το υλικό πρόσμειξης χαρακτηρίζεται ως Αποδέκτης (acceptor).



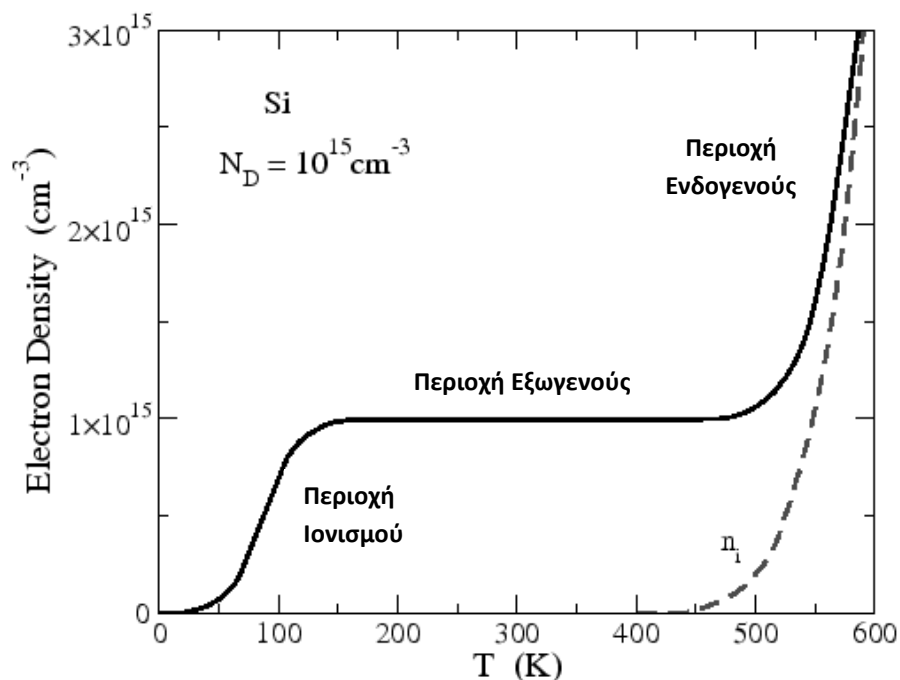
Σχήμα 1.7 Η αριστερή πλευρά αναφέρεται σε ημιαγωγό τύπου n και η δεξιά σε ημιαγωγό τύπου p.

Στα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών (για  $T = 0K$ ),  $E_c$  είναι το κάτω όριο της ζώνης αγωγής,  $E_i$  η ενέργεια Fermi του ενδογενούς ημιαγωγού, και  $E_v$  το άνω όριο της ζώνης σθένους. Οι ενεργειακές στάθμες  $E_d$  και  $E_a$  αντιστοιχούν στα άτομα του δότη και του αποδέκτη αντίστοιχα, πριν αυτά υποστούν ιονισμό. Καθώς οι διαφορές  $E_c - E_d$  και  $E_a - E_v$  είναι πολύ μικρές, απαιτείται μικρή πρόσφορα ενέργειας για να υπάρξει ιονισμός και να δημιουργηθούν οι ελεύθεροι φορείς φορτίου. Γι αυτό το λόγο όμως, στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $< 100K$ ) η αγωγιμότητα μειώνεται έντονα λόγω της μικρής προσφοράς ενέργειας, η οποία δεν επαρκεί για τον πλήρη ιονισμό των προσμείξεων του κρυστάλλου.



Τα άτομα προσμείξεων χωρίζονται σε ρηχές προσμείξεις (shallow impurities) που απαιτούν μικρή ποσότητα ενέργειας για να ιονιστούν, και σε βαθιές προσμείξεις που απαιτούν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια από τη θερμική εκπομπή του υλικού. Οι βαθιές προσμείξεις, είναι κατά κανόνα απίθανο να ιονιστούν και δε συνεισφέρουν ουσιαστικά στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Όμως, μπορούν να αποτελέσουν σημεία επανασύνδεσης, όπου ηλεκτρόνια και οπές αλληλοεξουδετερώνονται, δρώντας ως παγίδες φορέων φορτίου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο ιονισμός των προσμείξεων εξαρτάται από τη θερμική ενέργεια του υλικού, αλλά και από την ενεργειακή κατάσταση τους, σε σχέση με τις ενεργειακές ζώνες των ατόμων του ημιαγωγού. Καθώς οι ρηχές προσμείξεις ιονίζονται εύκολα, θεωρείται ότι επέρχεται σύντομα κορεσμός, και κατά συνέπεια η συγκέντρωση φορέων φορτίου παραμένει σταθερή για ένα ικανό θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό το θερμοκρασιακό εύρος χαρακτηρίζεται ως περιοχή συμπεριφοράς εξωγενούς ημιαγωγού. Σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, όπου η θερμική ενέργεια αρκεί για να υπερνικήσει το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, η συγκέντρωση φορέων αποκτά εκθετική σχέση με τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του ενδογενούς ημιαγωγού.



Εικόνα 1.8 Η συγκέντρωση ηλεκτρονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πυρίτιο με πρόσμειξη δότη  $N_D$ . Η διακεκομμένη καμπύλη, αντιστοιχεί στη συμπεριφορά του καθαρού πυριτίου.

Γι αυτό το λόγο, στη περιοχή συμπεριφοράς εξωγενούς ημιαγωγού, η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων φορτίου θεωρείται περίπου ίση με τη συγκέντρωση της πρόσμειξης.

$$n_o \cong N_A^+ = N_D \quad , \quad p_o \cong N_A^- = N_D$$

$n_o$  ,  $p_o$  οι συγκεντρώσεις αρνητικών , θετικών φορέων.

$N_D$  ,  $N_A$  οι συγκεντρώσεις δοτών , αποδεκτών.

$N_D^+$  ,  $N_A^-$  οι συγκεντρώσεις ιονισμένων δοτών , αποδεκτών.

Όταν άτομα δότη και αποδέκτη συνυπάρχουν στον ίδιο ημιαγωγό, η πρόσμειξη που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, καθορίζει τον τύπο του ημιαγωγού. Σε αυτή τη περίπτωση, προκαλείται αντιστάθμιση μεταξύ των ηλεκτρονίων που προσφέρονται από τους δότες, αλλά δεσμεύονται από τους αποδέκτες, χωρίς να δημιουργούνται νέοι φορείς φορτίου. Η πυκνότητα φορέων που προκύπτει είναι περίπου ίση με τη διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων δοτών - αποδεκτών, με τη μικρότερη συγκέντρωση να αφαιρείται πάντα από τη μεγαλύτερη. Έτσι για τον ημιαγωγό τύπου- $n$  ισχύει:

$$n_o \cong N_D^+ - N_A^- \quad \text{όταν} \quad N_D^+ - N_A^- \gg n_i$$

Αντίστοιχα για τον ημιαγωγό τύπου- $p$  ισχύει:

$$p_o \cong N_A^- - N_D^+ \quad \text{όταν} \quad N_A^- - N_D^+ \gg n_i$$

Όπου  $n_i$  η συγκέντρωση φορέων που θα αντιστοιχούσε στον ενδογενή ημιαγωγό, σε  $T=300K$

Οι άνω προσεγγιστικές σχέσεις στηρίζονται σε ισότητες που ισχύουν όταν επικρατεί θερμική και ηλεκτρική ισορροπία. Η επικράτηση κάποιου φορτίου, θα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο θα μετακινούσε τους ελεύθερους φορείς φορτίου μέχρι να εξουδετερωθεί η ανισορροπία του ηλεκτρικού φορτίου. Οι ιονισμένοι δότες, καθώς έδωσαν ένα ηλεκτρόνιο, είναι θετικά φορτισμένοι. Αντίστοιχα οι ιονισμένοι αποδέκτες, αφού δεχτήκαν ένα ηλεκτρόνιο, είναι αρνητικά φορτισμένοι. Ανάλογα με την ισορροπία στη συγκέντρωση των πρόσμειξεων, δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές, ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Συνεπώς:

$$q(p_o - n_o + N_D^+ - N_A^-) = 0$$

Σε συνδυασμό με την εφαρμογή νόμου ισορροπίας  $np = n_i^2$  (mass action law), που ισχύει στη περίπτωση θερμικής ισορροπίας, για ημιαγωγό τύπου- $n$  ( $N_D^+ > N_A^-$ ), ισχύει:

$$n_o = \frac{N_D^+ - N_A^-}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D^+ - N_A^-}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

και για ημιαγωγό τύπου- $p$ , δηλαδή όταν  $N_A^- > N_D^+$ , ισχύει:

$$p_o = \frac{N_A^- - N_D^+}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_A^- - N_D^+}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

Όπου  $n_i$ : η συγκέντρωση φορέων στον ενδογενή ημιαγωγό συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για τη συγκέντρωση ιονισμένων δοτών  $N_D^+$  και αποδεκτών  $N_A^-$  ισχύουν οι:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A^{E_A - E_F / kT}} \quad , \quad N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D^{E_F - E_D / kT}}$$

Όπου για τους περισσότερους ημιαγωγούς  $g_D = 2$  και  $g_A = 4$ , (πλήθος ηλεκτρονίων που μπορούν να έχουν την ίδια ενεργειακή στάθμη, στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους).  $E_A$  και  $E_D$  οι μέσες ενεργειακές στάθμες για τους αποδέκτες και τους δότες αντίστοιχα.

Οι προηγούμενες εξισώσεις απλοποιούνται, θεωρώντας ότι οι ημιαγωγοί με προσμείξεις χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασιακό εύρος που βρίσκεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία ιονισμού, και χαμηλότερα από τη θερμοκρασία ενδογενούς συμπεριφοράς.

Οπότε για ημιαγωγό τύπου-  $n$  ( $N_D > N_A$ ) , ισχύει:

Συγκέντρωση φορέων πλειονότητας , μειονότητας

$$n_o \cong N_D \quad , \quad p_o = \frac{n_i^2}{N_D}$$

και για ημιαγωγό τύπου-  $p$  ( $N_A > N_D$ ) , ισχύει:

Συγκέντρωση φορέων πλειονότητας , μειονότητας

$$p_o \cong N_A \quad , \quad n_o = \frac{n_i^2}{N_A}$$

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση φορέων φορτίου, είτε προσεγγιστικά είτε μέσω πειραματικών μετρήσεων, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το ενεργειακό επίπεδο Fermi του εξωγενούς ημιαγωγού. Για έναν ημιαγωγό με φορέα πλειονότητας τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, η στάθμη Fermi αναμένεται να είναι ανώτερη από την αντίστοιχη στάθμη του ενδογενούς ημιαγωγού. Αντίθετα, σε έναν ημιαγωγό όπου ο φορέας πλειονότητας είναι οι οπές, η στάθμη Fermi θα είναι κατώτερη από την αντίστοιχη στάθμη του ενδογενούς ημιαγωγού.

$$E_F = E_i + kT \ln \frac{n_o}{n_i} \quad \text{ή} \quad E_F = E_i - kT \ln \frac{p_o}{n_i}$$

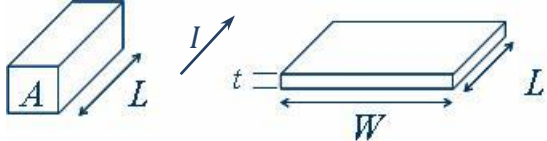
## 2 Θεωρία ηλεκτρικών μετρήσεων λεπτών υμενίων

### 2.1 Ερμηνευση ηλεκτρικών χαρακτηριστικών

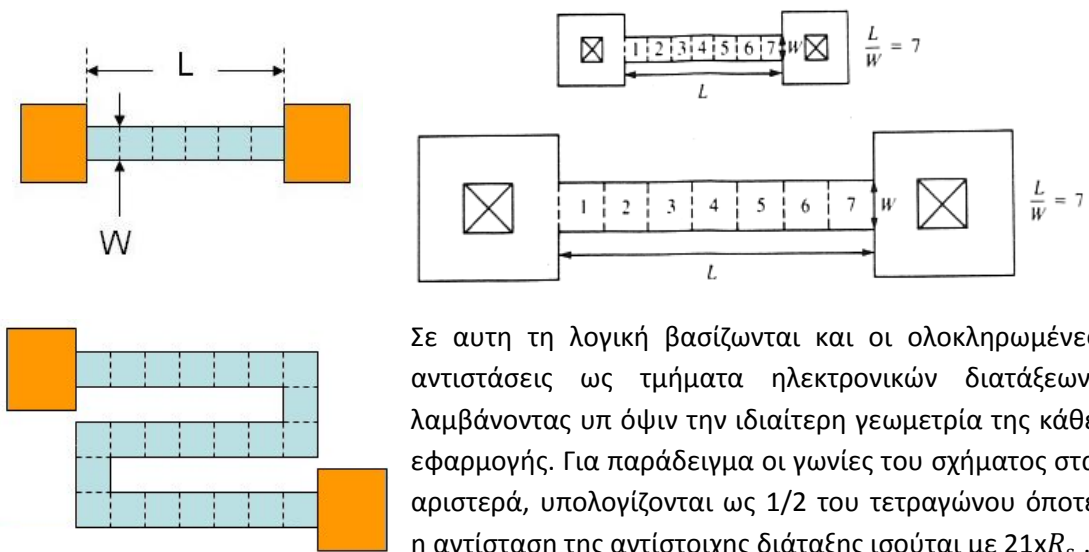
#### 2.1.1 Αντίσταση επιφάνειας (Sheet resistance)

Η ηλεκτρική αντίσταση ενός αγωγού καθορίζεται κατά κύριο λόγο από δυο παράγοντες: Από την ειδική αγωγιμότητα, σύμφωνα με τη θερμοκρασία, του υλικού που αποτελεί τον αγωγό, και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του. Για ένα δεδομένο υλικό, που διαρρέεται κατά το μήκος του από ηλεκτρικό ρεύμα, η ηλεκτρική αντίσταση είναι ανάλογη με το μήκος και αντιστρόφως ανάλογη με την επιφάνεια της, κάθετης ως προς τη φορά του ρεύματος, διατομής του.

Στη περίπτωση των αγώγιμων υμενίων, με δεδομένο ότι στα πλαίσια της κάθε εφαρμογής το πάχος τους παραμένει σταθερό, ενώ είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερο από τις άλλες δυο διαστάσεις, η αντίσταση υπολογίζεται βάσει της γεωμετρίας της επιφάνειας τους. Κατ' αυτό το τρόπο, το πάχος θεωρείται ως σταθερό χαρακτηριστικό και τοποθετείται ως διαιρέτης της ειδικής αντίστασης, εισάγοντας την έννοια της αντίστασης επιφάνειας ( $R_s$ ) (sheet resistance). Η αντίσταση επιφάνειας ως μέγεθος δεν εξαρτάται από τις φυσικές διαστάσεις, και εκφράζεται ως η αντίσταση μιας τετραγωνικής περιοχής, με μονάδα το  $\Omega\Box$  ( $\Omega$ -τετράγωνο) ή  $\Omega\text{sq}$ .

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \xrightarrow{R_s = \frac{\rho}{t}} R = R_s \frac{L}{W}$$


Για μια επίστρωση υλικού με ορισμένη αντίσταση επιφάνειας  $R_s$ , η ηλεκτρική αντίσταση υπολογίζεται ως το γινόμενο της  $R_s$  με τον λόγο του μήκους ως προς το πλάτος της επίστρωσης. Σημειώνεται ότι μήκος θεωρείται η παράλληλη με τη φορά του ρεύματος διάσταση. Για δυο αγώγιμες επιστρώσεις με διαφορετικές φυσικές διαστάσεις, αλλά ίδια  $R_s$  και αναλογία πλευρών, η ηλεκτρική αντίσταση παραμένει σταθερή.



Σε αυτή τη λογική βασίζονται και οι ολοκληρωμένες αντιστάσεις ως τμήματα ηλεκτρονικών διατάξεων, λαμβάνοντας υπ όψιν την ιδιαίτερη γεωμετρία της κάθε εφαρμογής. Για παράδειγμα οι γωνίες του σχήματος στα αριστερά, υπολογίζονται ως 1/2 του τετραγώνου οπότε η αντίσταση της αντίστοιχης διάταξης ισούται με  $21 \times R_s$ .

### 2.1.2 Αντίσταση επαφής (contact resistance)

Κατά τους υπολογισμούς που αφορούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού, η ηλεκτρική σύνδεσή του, στα πλαίσια μιας ηλεκτρονικής διάταξης, θεωρείται ιδανική. Μια σύνδεση θεωρείται ιδανική όταν η διεπαφή μεταξύ υλικού και ηλεκτροδίου εμφανίζει μηδενική ηλεκτρική αντίσταση. Όμως κατά τη πειραματική αξιολόγηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, και ακόμα περισσότερο κατά τη σχεδίαση ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών διατάξεων, θα πρέπει να λαμβάνεται υπ όψιν η αντίσταση της επαφής μεταξύ δυο αγώγιμων υλικών.

Η αντίσταση επαφής θεωρητικά θα μπορούσε να υπολογιστεί όπως σε κάθε αγώγιμο υλικό, σύμφωνα με την ειδική αντίσταση του λεπτού στρώματος υλικού που σχηματίζεται κατά την επαφή, του μήκους που διανύει το ρεύμα, και της διατομής. Όμως, η ειδική αντίσταση της διεπαφής μπορεί να εξαρτηθεί από διάφορους παράγοντες όπως: η δημιουργία λεπτής στρώσης οξειδίων, η επιφανειακή απογύμνωση ηλεκτρονίων, η ανομοιόμορφη επαφή λόγω τραχύτητας υλικού, κ.α. Σε αυτή τη περίπτωση, η διεπαφή είναι πολύ δύσκολο να αντιμετωπιστεί ως ένα ενιαίο υλικό, όπως επίσης είναι δύσκολο να καθοριστεί με ακρίβεια το πάχος της. Αυτό το πρόβλημα αμβλύνεται με την έννοια της ειδικής αντίστασης επαφής, η οποία ορίζεται ως το γινόμενο της ειδικής αντίστασης υλικού, επί το πάχος της επαφής, σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Κατ' αυτό το τρόπο η ειδική αντίσταση επαφής ενσωματώνει σε ένα χαρακτηριστικό μέγεθος την ειδική αντίσταση και το πάχος επαφής, επιτρέποντας τον εύκολο υπολογισμό της αντίστασης επαφής σύμφωνα με το εμβαδό της επιφάνειάς της.

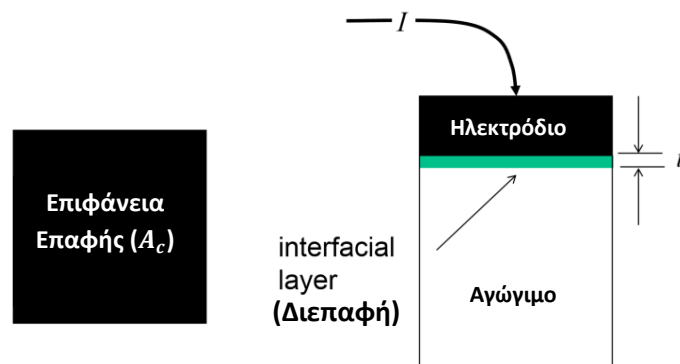
$$R_c = \rho_i \frac{t}{A_c} \xrightarrow{\rho_c = \rho_i t} R_c = \frac{\rho_c}{A_c}$$

$\rho_i$  η ειδική αντίσταση του στρώματος διεπαφής (interfacial layer) σε  $\Omega \cdot m$

$\rho_c$  η ειδική αντίσταση επαφής σε  $\Omega \cdot m^2$

$A_c$  η επιφάνεια επαφής και  $t$  το πάχος της διεπαφής

$R_c$  η αντίσταση επαφής



Εικόνα 2.2 Τομή επαφής με δυσανάλογα μεγάλο πάχος στρώσης διεπαφής, για λόγους ευκρίνειας.

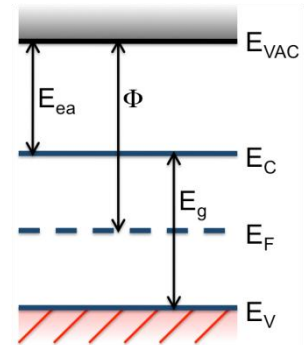
Όμως, μια επαφή δεν εμφανίζει πάντα καθαρά ωμικά χαρακτηριστικά. Ειδικά στη περίπτωση όπου εφάπτονται δυο υλικά με σημαντικά διαφορετική ενεργειακή κατανομή ηλεκτρονίων, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ένα ηλεκτροστατικό φράγμα, επιτρέποντας τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος μόνο προς μια κατεύθυνση (ανορθωτική επαφή). Για τη κατανόηση των ανορθωτικών επαφών, θα πρέπει να εξεταστεί ο μηχανισμός διάχυσης ηλεκτρονίων μεταξύ ανόμοιων υλικών.

### 2.1.3 Έργο εξόδου (work function) και Δυναμικό επαφής

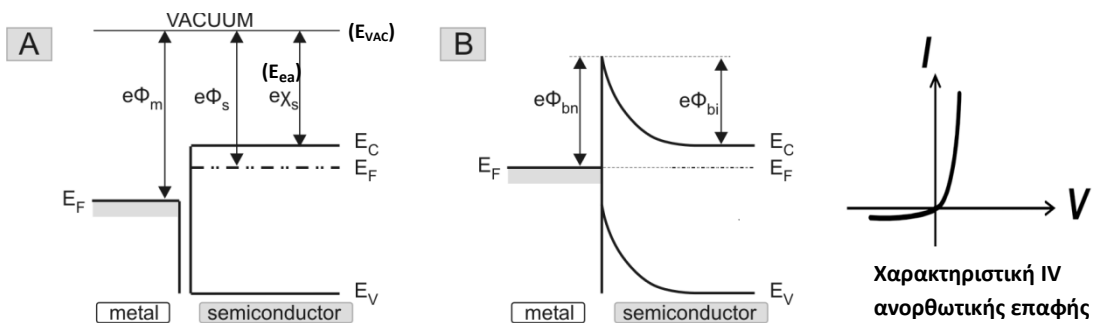
Στα πλαίσια της φυσικής στερεών, το έργο εξόδου ορίζεται ως η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται να δοθεί σε τυχαίο ηλεκτρόνιο, για να αποχωριστεί τη μάζα ενός υλικού. Στατιστικά, για ένα δεδομένο υλικό, η ανώτερη ενεργειακή στάθμη που φιλοξενεί τροχιές ηλεκτρονίων, ορίζεται από την ενέργεια Fermi (το ηλεκτροχημικό δυναμικό του υλικού). Κατ' αυτό το τρόπο η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να εξασφαλιστεί η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την ατομική δομή ενός υλικού, σε μία οριακά κοντινή θέση στο κενό, ισούται με:

$$\Phi = E_{VAC} - E_F$$

$\Phi$  Το έργο εξόδου. (για τα μέταλλα συμβολίζεται και ως  $W$ )  
 $E_{VAC}$  Η ελάχιστη ενεργειακή στάθμη του ηλεκτρονίου στο κενό.  
 $E_F$  Το ενεργειακό επίπεδο Fermi για το δεδομένο υλικό.  
 $E_{ea}$  ή  $eX_s$  (Electron Affinity) Η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα ηλεκτρόνιο προσχωρεί σε ένα ουδέτερο άτομο.  
 $E_C$  Το κατώριο της ενεργειακής ζώνης αγωγιμότητας.  
 $E_V$  Το άνω όριο της ενεργειακής ζώνης σθένους.



Όταν δύο υλικά με διαφορετική ενεργειακή κατανομή ηλεκτρονίων βρεθούν σε επαφή, ηλεκτρόνια από το υλικό με το χαμηλότερο έργο εξόδου θα μετακινηθούν προς τη πλευρά του υλικού με το υψηλότερο έργο εξόδου, μέχρι να εξισωθούν οι στάθμες ενεργείας Fermi των δυο υλικών. Κατά τη διάρκεια της μετακίνησης ηλεκτρονίων, το υλικό με το χαμηλότερο έργο εξόδου θα φορτιστεί θετικά ενώ το υλικό με το υψηλότερο έργο εξόδου θα φορτιστεί αρνητικά, δημιουργώντας μεταξύ των δυο πλευρών της επαφής, ηλεκτροστατική τάση με φορά αντίθετη προς την αυθόρμητη ροή των ηλεκτρονίων. Σε επαφές μετάλλων αυτό το φαινόμενο είναι αρκετά ασθενές, καθώς η πληθώρα των ελεύθερων ηλεκτρονίων αλλά και οι μικρές διαφορές στο έργο εξόδου, δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη έντονων τοπικών φορτίων. Σχετικά υψηλό δυναμικό επαφής μπορεί να παρατηρηθεί σε επαφές μετάλλου ημιαγωγού. Συνήθως οι ημιαγωγοί έχουν αρκετά μεγαλύτερο έργο εξόδου σε σχέση με τα μέταλλα, ενώ παράλληλα εξ' αιτίας του περιορισμένου πλήθους ελεύθερων ηλεκτρονίων στη δομή του ημιαγωγού, εμφανίζονται έντονες μεταβολές στο τοπικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής, ανάλογα με τη φορά μετανάστευσης ηλεκτρονίων.

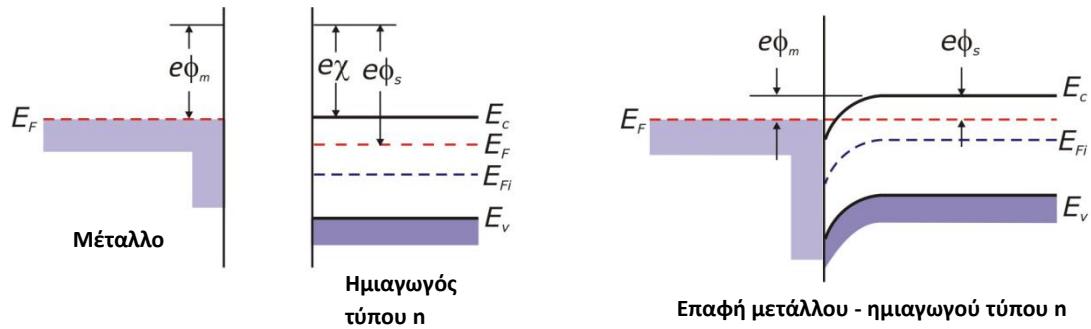


Εικόνα 2.3 Α) Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών μετάλλου, ημιαγωγού τύπου n, με  $\Phi_m > \Phi_s$ , πριν την επαφή. Β) Η μεταβολή στο σύνορο επαφής. Όπου:  $\Phi_{bn}$  το φράγμα που πρέπει να υπερνικήσουν τα ηλεκτρόνια από τη πλευρά του μετάλλου, και  $\Phi_{bi}$  το αντίστοιχο φράγμα απ τη πλευρά του ημιαγωγού.

### 2.1.4 Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού με ωμικά χαρακτηριστικά

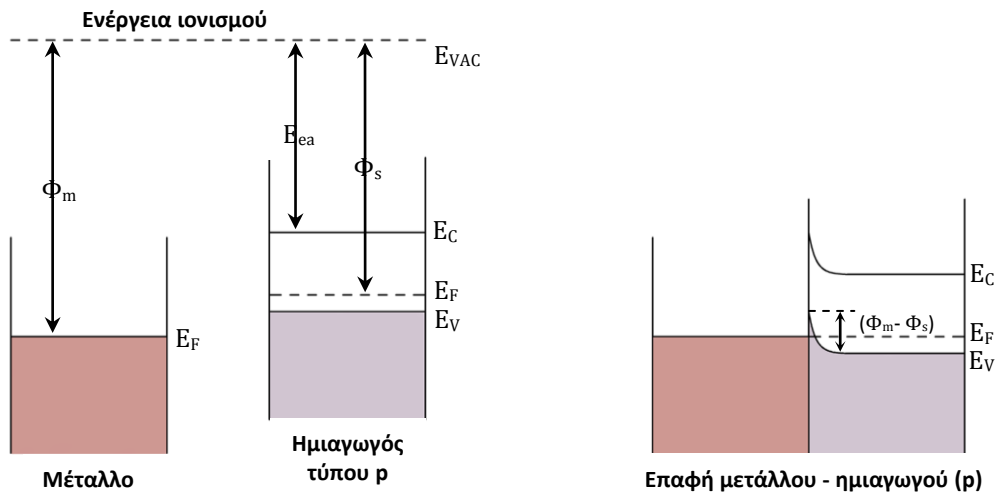
Για τη δημιουργία καθαρά ωμικής επαφής μεταξύ μετάλλου και ημιαγωγού, απαιτείται το φράγμα δυναμικού της επαφής (Shotkey barrier) να είναι μηδενικό. Μόνο σε αυτή την περίπτωση οι φορείς φορτίου είναι ελεύθεροι να μετακινηθούν από και προς τον ημιαγωγό με ελάχιστη - σταθερή αντίσταση. Αυτό σημαίνει ότι:

Για έναν ημιαγωγό τύπου n, το έργο εξόδου του μετάλλου σε επαφή πρέπει να είναι στο ίδιο επίπεδο ή κατώτερο από την ενεργεία που απαιτείται για να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγής του ημιαγωγού, στο κενό (electron affinity).



Εικόνα 2.4 Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών μετάλλου και ημιαγωγού τύπου n, πριν και μετά την επαφή, με  $\Phi_s > \Phi_m$ . Στη συγκεκριμένη περίπτωση δημιουργείται χαμηλό φράγμα δυναμικού, και από τις δυο πλευρές, με αποτέλεσμα η επαφή να θεωρείται πρακτικά ωμική.

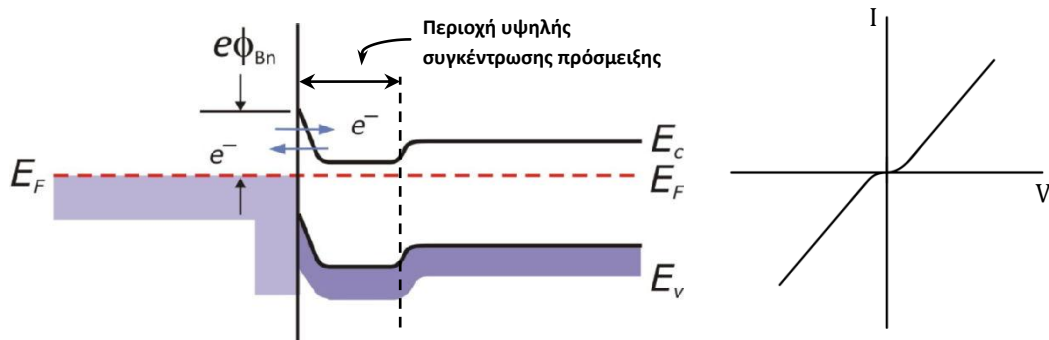
Για έναν ημιαγωγό τύπου p, απαιτείται το μέταλλο που βρίσκεται σε επαφή να έχει έργο εξόδου ίσο ή μεγαλύτερο από το άθροισμα του ενεργειακού διακένου και της ενεργείας (electron affinity) που απαιτείται για την αναχώρηση ενός ηλεκτρονίου, στο κενό.



Εικόνα 2.5 Διάγραμμα που παρουσιάζει την επιθυμητή ενεργειακή κατανομή μετάλλου-ημιαγωγού(p) ( $\Phi_m > \Phi_s$ ), για τη δημιουργία ωμικής επαφής.

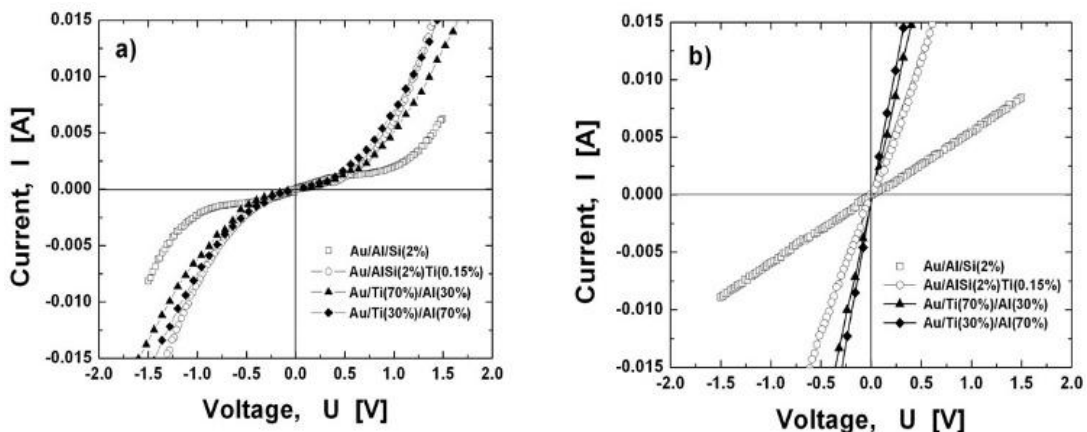
Καθώς το έργο εξόδου στα περισσότερα μέταλλα είναι λιγότερο από 5eV, και μια τυπική τιμή ενεργείας για την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγής, στο κενό, είναι 4eV, η κατασκευή καθαρά ωμικής επαφής, σε ημιαγωγό τύπου p με μεγάλο ενεργειακό διάκενο, εμφανίζει δυσκολίες.

Μια πιο πρακτική προσέγγιση επαφής μέταλλου με ημιαγωγό, είναι αυτή της βαλλιστικής μετακίνησης (tunneling) ηλεκτρονίων μέσω ενός αρκετά λεπτού φράγματος δυναμικού. Οι επαφές που βασίζονται σε αυτό το φαινόμενο, μπορεί να εμφανίζουν θετικό φράγμα δυναμικού στη διεπαφή μέταλλου-ημιαγωγού, αλλά ταυτόχρονα έχουν αρκετά υψηλή αναλογία προσμείξεων έτσι ώστε η πληθώρα φορέων φορτίου να ελαχιστοποιεί τη περιοχή απογύμνωσης (depletion region). Αν η περιοχή στην όποια επικρατεί το φράγμα δυναμικού είναι αρκετά λεπτή (<3nm), οι φορείς φορτίου μπορούν να τη διασχίσουν σχεδόν ανεπηρέαστοι από το ύψος του δυναμικού. Η συγκέντρωση προσμείξεων προσφοράς φορέων φορτίου, για μια τέτοια επαφή, πρέπει να είναι της τουλάχιστον της τάξης  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ .



Εικόνα 2.6 Φαίνεται η τοπική παραμόρφωση των ενεργειακών ζωνών εξ αιτίας της τοπικής προσθήκης φορέων πλειονότητας σε ημιαγωγό τύπου n, με σκοπό την επίτευξη βαλλιστικής μετακίνησης (tunnelling) ηλεκτρονίων, διαπερνώντας το μικρού πιά πλάτους φράγμα δυναμικού.

Στη διαδικασία κατασκευής επαφών με Ωμικά χαρακτηριστικά, συχνά περιλαμβάνεται ένα στάδιο κατεργασίας σε υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να επιτευχθεί είτε ανάμειξη του μετάλλου με τον ημιαγωγό (alloying), είτε ανόπτηση (annealing), αποσκοπώντας στην ομογενοποίηση της κρυσταλλικής δομής του μετάλλου. Σε κάθε περίπτωση, ως αποτέλεσμα έπεται η μείωση του ενεργειακού φράγματος κατά την επαφή.



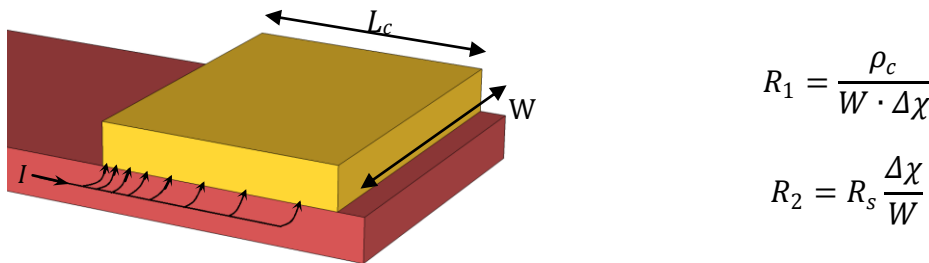
Εικόνα 2.7 Χαρακτηριστικές IV για επαφές επιστρώσεων Χρυσού - Αλουμινίου - Τιτανίου, σε πυρίτιο p-τύπου. α) αμέσως μετά την εναπόθεση, β) μετά από ανόπτηση (annealing) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ανάλογα με τη περίπτωση επαφής. (το θερμοκρασιακό εύρος κυμαίνεται από 450 ως 1000οC)



### 2.1.5 Επαφή σε λεπτή επίστρωση υλικού - μοντέλο γραμμής μεταφοράς

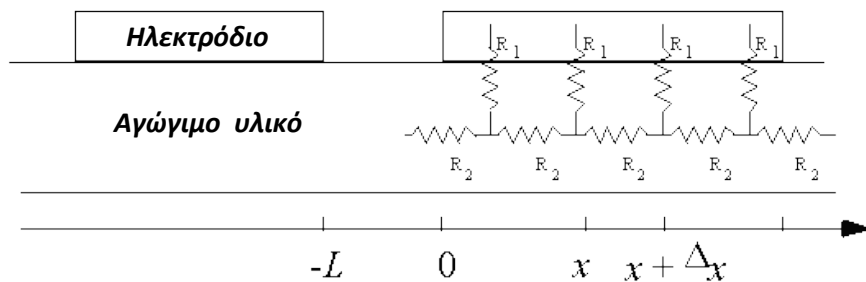
Στη πράξη, είναι δύσκολο να επιτευχθεί επαφή μεταξύ δυο διαφορετικών υλικών, η οποία θα διαπερνάται από ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος καθ' όλη την επιφάνεια της. Γι αυτό το λόγο εφαρμόζονται μοντέλα που προσεγγίζουν την ειδική αντίσταση επαφής, θεωρώντας ομοιόμορφη ροή ρεύματος, καθώς η επιφάνειά της προσεγγίζει το μηδέν. Βάσει αυτής της λογικής, η αντίσταση επαφής μπορεί να περιγραφεί ως ένα δίκτυο αντιστάσεων αντίστοιχης μορφολογίας με ένα ισοδύναμο κύκλωμα γραμμής μεταφοράς.

Το ισοδύναμο κύκλωμα σχηματίζεται από αντιστάσεις που αντιστοιχούν σε πολύ μικρά τμήματα  $\Delta x$  κατά μήκος της επαφής. Θεωρώντας ότι η ειδική αντίσταση του ηλεκτροδίου είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή του υλικού, που αναλαμβάνει το ρόλο της γραμμής μεταφοράς, οι αντιστάσεις του ισοδύναμου κυκλώματος εξαρτώνται ευθέως από τους ορισμούς της αντίστασης επαφής, και της αντίστασης επιφανείας.



$$R_1 = \frac{\rho_c}{W \cdot \Delta x}$$

$$R_2 = R_s \frac{\Delta x}{W}$$



Βάσει των νόμων του Kirchhoff, εξάγονται σχέσεις: Τάσης  $V(x)$  μεταξύ των υλικών που εφάπτονται, και ρεύματος  $I(x)$  κατά μήκος της επαφής στα σημεία  $x$  και  $\Delta x$ . Στη συνέχεια προκύπτουν οι αντίστοιχες διαφορικές εξισώσεις, καθώς το  $\Delta x$  προσεγγίζει το μηδέν.

$$V(x + \Delta x) - V(x) = I(x)R_2 = I(x) \frac{R_s}{W} \Delta x \quad \xrightarrow{\Delta x \rightarrow 0} \quad \frac{dV}{dx} = I(x) \frac{R_s}{W}$$

$$I(x + \Delta x) - I(x) = \frac{V(x)}{R_1} = V(x) \frac{W}{\rho_c} \Delta x \quad \xrightarrow{\Delta x \rightarrow 0} \quad \frac{dI}{dx} = V(x) \frac{W}{\rho_c}$$

Συνδυάζοντας τις άνω εξισώσεις,

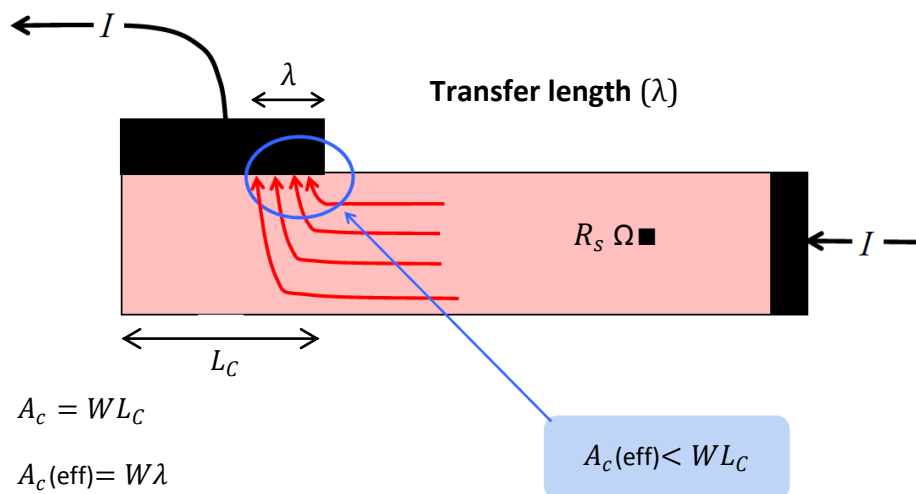
$$\frac{d^2 I}{dx^2} = I(x) \frac{R_s}{\rho_c} = \frac{I(x)}{\lambda^2} \quad \text{όπου } \lambda = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_s}}$$

Η παράμετρος  $\lambda$  ορίζεται ως το χαρακτηριστικό μήκος μεταφοράς. (transfer length)

Από τη γενική λύση της προηγούμενης διαφορικής εξίσωσης, ορίζοντας ότι το ρεύμα στο πιο απομακρυσμένο σημείο της επαφής είναι μηδέν,  $I(L_c) = 0$ , βρίσκεται λύση για τη τάση  $V(x)$  σύμφωνα με την οποία: Η αντίσταση επαφής ορίζεται από το λόγο τάσης και ρεύματος που επικρατούν στο σημείο  $x = 0$  του υλικού.  $R_c = V(0)/I(0)$  Ακριβέστερα:

$$R_c = \frac{\sqrt{\rho_c R_s}}{W} \coth \frac{L_c}{\lambda}$$

Αυτή η έκφραση απλοποιείται, αν υπάρχει ικανή διαφορά στη τάξη μεγέθους μεταξύ αντίστασης επαφής και αντίστασης υλικού. Αν η αντίσταση του υλικού είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της επαφής, η συγκέντρωση του ρεύματος στο εγγύτερο τμήμα της επαφής θα είναι έντονη. (μικρό μήκος μεταφοράς  $\lambda$ )



Η ειδική αντίσταση επαφής δίνεται από το λόγο αντίστασης επαφής, προς την επιφάνεια που καθορίζεται από το μήκος μεταφοράς, και όχι απαραίτητα από το φυσικό μήκος  $L_c$ .

$$L_c \gg \lambda \rightarrow R_c = \frac{\rho_c}{\lambda W}$$

Αντίστοιχα όμως, αν το φυσικό μήκος επαφής δεν υπερκαλύπτει το μήκος μεταφοράς:

$$L_c \ll \lambda \rightarrow R_c = \frac{\rho_c}{L_c W}$$

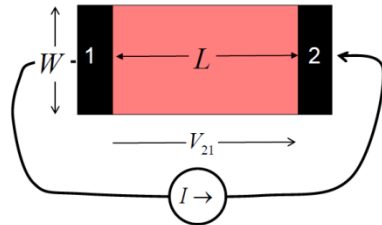
Επιπρόσθετα, για τον ακριβή υπολογισμό αντίστασης σε μια διάταξη με δύο επαφές, απαιτείται η απόσταση μεταξύ των επαφών να είναι αρκετά μικρότερη από το πλάτος τους, και το πάχος του αγώγιμου υμενίου να είναι αρκετά μικρότερο από το μήκος μεταφοράς της επαφής. (αποσκοπώντας στην ελαχιστοποίηση της ροής ρεύματος σε κατευθύνσεις που δεν υπολογίζονται στο δυσδιάστατο μοντέλο μεταφοράς). Υπ αυτές τις συνθήκες, ισχύει :

$$R_{o\lambda} = 2R_c + \frac{R_s d}{W}$$

όπου  $d$  η απόσταση μεταξύ των δύο επαφών.

### 2.1.6 Υπολογισμός αντίστασης επαφής με τη μέθοδο γραμμής μεταφοράς.

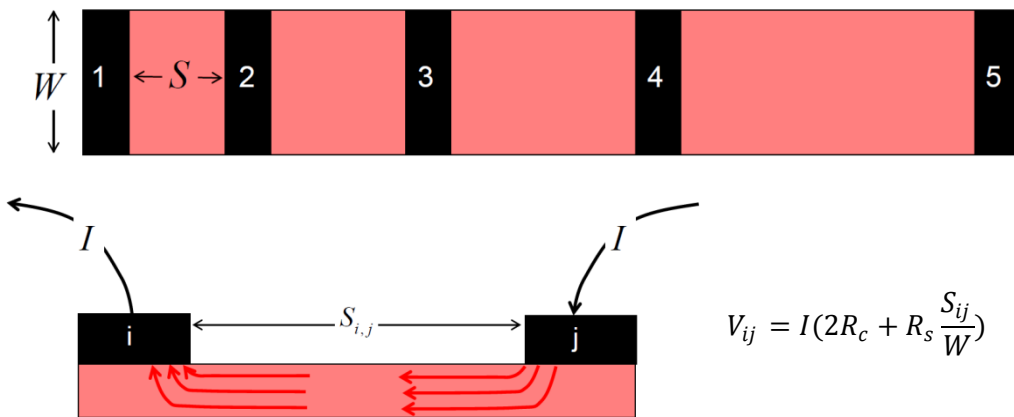
Συμφώνα με τα προηγούμενα, γίνεται αντιληπτή η σημασία της αντίστασης επαφής όπου, ειδικά στη περίπτωση των αγώγιμων λεπτών υμενίων, αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για τη συνολική αγωγιμότητα μιας ηλεκτρονικής διάταξης. Έτσι, η αντίσταση διάταξης με δυο επαφές πάνω σε ένα ομοιόμορφο αγώγιμο υλικό, περιλαμβάνει δυο φορές την αντίσταση επαφής ( $R_c$ ) επιπλέον της αντίστασης υλικού ( $R_{CH}$ ).



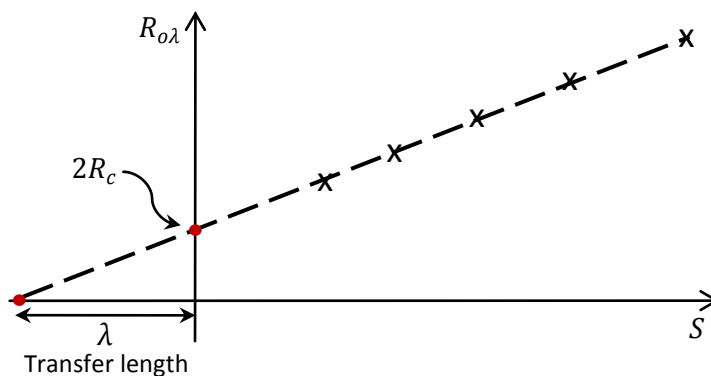
$$R_{CH} = R_s \frac{L}{W}, \quad R_c = \frac{\rho_c}{A_c}$$

$$V_{12} = I(2R_c + R_{CH})$$

Ο υπολογισμός της αντίστασης επαφής, συμφώνα με το μοντέλο γραμμής μεταφοράς, επιτυγχάνεται με μια διάταξη που περιλαμβάνει διαδοχικές επαφές, επιτρέποντας την μέτρηση αντίστασης για διάφορα μήκη του αγώγιμου υμενίου, ενώ τα χαρακτηριστικά των επαφών παραμένουν σταθερά.



$$V_{ij} = I(2R_c + R_s \frac{S_{ij}}{W})$$



Εξίσωση ευθείας:

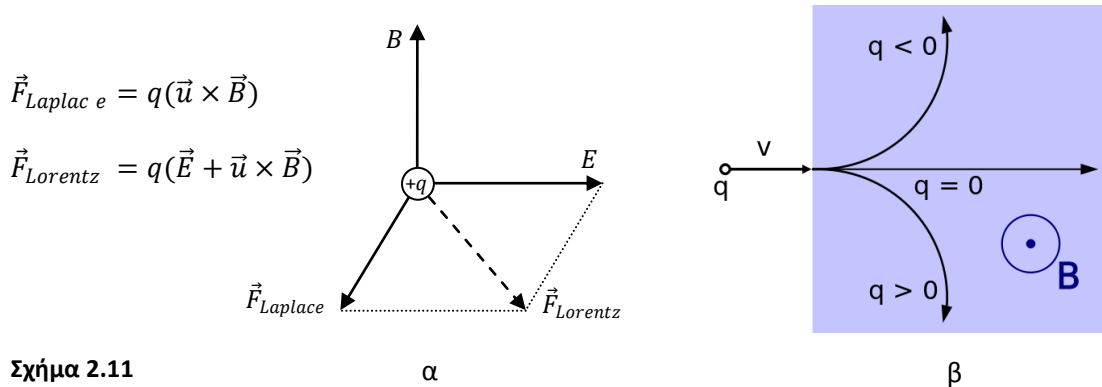
$$R_{ol} = 2R_c + R_s \frac{S}{W}$$

κλίση =  $R_s$

Αφου καταγραφούν οι τιμές αντίστασης που αντιστοιχούν σε διαφορετικές αποστάσεις επαφών, επεκτείνοντας την ευθεία που περνά απ αυτές τις συντεταγμένες, το σημείο τομής με τον άξονα της αντίστασης αντιστοιχεί στο διπλάσιο της αντίστασης επαφής ( $2R_c$ ), ενώ η τομή με τον άξονα της απόστασης ( $S$ ) ορίζει την απόσταση μεταφοράς (transfer length)  $\lambda$ .

### 2.1.7 Το φαινόμενο Hall

Ένα φορτισμένο σωματίδιο, κινούμενο υπό τη παρουσία ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου, δέχεται τη δύναμη Lorentz. Ενώ η δύναμη του ηλεκτρικού πεδίου ( $E$ ) παραμένει σταθερή, η επίδραση του μαγνητικού πεδίου ( $B$ ) εξαρτάται από τη ταχύτητα του φορτισμένου σωματιδίου και αντιστοιχεί στη δύναμη Laplace. Συνεπώς, η δύναμη Lorentz, που καθορίζει τη ταχύτητα και τη κατεύθυνση μετακίνησης του φορτισμένου σωματιδίου, ορίζεται ως η συνισταμένη του ηλεκτρικού πεδίου, και της δύναμης Laplace.

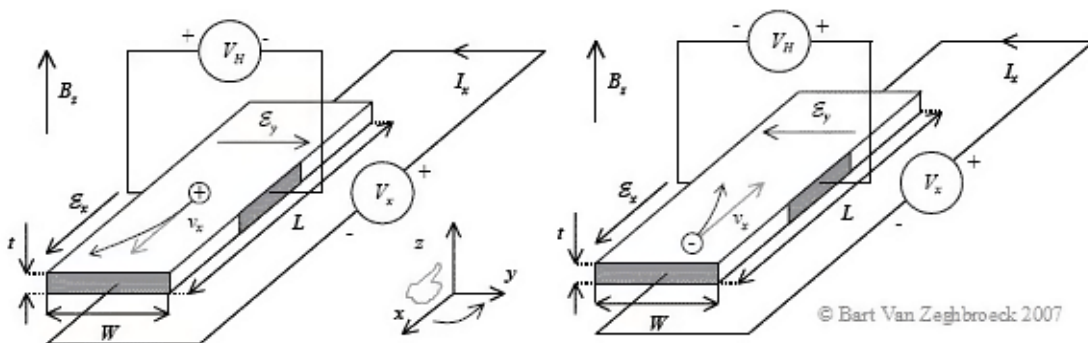


Σχήμα 2.11

α) Διανύσματα δυνάμεων που επιδρούν σε κινούμενο φορτισμένο σωματίδιο στο χώρο, υπό το καθεστώς ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου.

β) Τροχιά σωματιδίου φορτισμένου με θετικό ( $q > 0$ ), ουδέτερο ( $q = 0$ ) και αρνητικό φορτίο ( $q < 0$ ), υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου  $B$  (κάθετο προς τη σελίδα, με φορά προς τον αναγνώστη).

Το φαινόμενο Hall στην συμπεριφορά των φορέων φορτίου ενός αγωγού που διαρρέεται από ρεύμα ενώ βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Καθώς οι ηλεκτρικοί φορείς παρασύρονται από τη δύναμη Laplace, αποκλίνουν σε μία από τις δύο πλευρές του αγωγού, ανάλογα με τη φορά του μαγνητικού πεδίου και το είδος των φορέων, αντί να κινηθούν αποκλειστικά κατά μήκος του αγωγού σύμφωνα την ηλεκτρεγερτική δύναμη της πηγής. Η ανόμοια συγκέντρωση φορέων φορτίου μεταξύ των δυο πλευρών του αγωγού, προκαλεί ηλεκτρικό πεδίο με αντίθετη φορά από τη δύναμη Laplace. Όταν αυτές οι δυο δυνάμεις ισορροπούν, η μετακίνηση των φορέων καθορίζεται μόνο από τη κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου της πηγής. Η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται πλευρικά του ρευματοφόρου αγωγού όταν βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο, ονομάζεται τάση Hall.



Σχήμα 2.12 Γίνεται αντιληπτό ότι η πολικότητα της τάσης Hall εξαρτάται από το είδος των φορέων φορτίου. (Όπως επίσης και από τη κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου) Για n-τύπου φορείς πλειονότητας δημιουργείται θετική τάση Hall, ενώ για p-τύπου, αρνητική.

### 2.1.8 Συγκέντρωση φορέων φορτίου (Hall concentration)

Καθώς η τάση Hall εξαρτάται από τη ταχύτητα μετακίνησης (drift velocity) και το είδος των φορέων φορτίου ενός υλικού, οδηγούμενα από μια πηγή δεδομένου ρεύματος και εκτρεπόμενα από ένα ορισμένο κάθετο μαγνητικό πεδίο, είναι δυνατό να εξαχθούν σημαντικές ενδείξεις για το είδος και τη συγκέντρωση των φορέων.

Σημειώνεται ότι οι δυνάμεις ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου όπως και η ταχύτητα φορέων φορτίου, αποτελούν διανυσματικά μεγέθη στο χώρο. Γι αυτό το λόγο, συμβατικά το εξεταζόμενο τμήμα αγωγού τοποθετείται στο χώρο με τρεις βασικούς άξονες  $x, y, z$ . Στη συνέχεια ορίζεται ότι το μήκος του αγωγού, σύμφωνα με τη φορά του ρεύματος που προκαλεί η πηγή, είναι παράλληλο με τον διαμήκη άξονα  $x$ . Αντίστοιχα το μαγνητικό πεδίο ορίζεται ως παράλληλο με τον κάθετο άξονα  $z$ , ενώ η φορά της δύναμης Laplace και του αντίθετου δυναμικού Hall τοποθετούνται στον εγκάρσιο άξονα  $y$ . Κυρίως η διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου θα μπορούσε να απέχει αρκετά απ τον κάθετο άξονα. Σε αυτή τη περίπτωση θα απαιτούσαν να υπολογιστεί τουλάχιστον το κάτω εξωτερικό γινόμενο:

$$\vec{F}_{Laplace} = q(\vec{u} \times \vec{B}) \rightarrow |F_{Laplace}| = q u B \sin\theta$$

Όπου  $\theta$  είναι η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων μαγνητικού πεδίου και ταχύτητας φορέων φορτίου αντίστοιχα.

Εξετάζοντας ένα υλικό στο οποίο η αγωγιμότητα βασίζεται σε φορείς ισχυρής πλειονότητας (ηλεκτρόνια ή οπές), θεωρείται ότι το δυναμικό Hall ( $E_H$ ) αντισταθμίζει πλήρως την απόκλιση των ηλεκτρονίων στον  $y$  άξονα που προκαλείται από την επίδραση της δύναμης Laplace. Συνεπώς, στη κατάσταση ισορροπίας, όπου τα ηλεκτρόνια εμφανίζουν μηδενική απόκλιση απ τον άξονα  $x$ , θα πρέπει να ισχύει ότι:

$$E_H = u_{d(x)} B_z$$

Γνωρίζοντας την πυκνότητα ρεύματος  $J$ , η ταχύτητα φορέων  $u_d$  μπορεί να αντικατασταθεί:

$$E_H = u_x B_z \xrightarrow{J=qnu_d} E_H = \frac{-JB_z}{qn} \text{ (πλειονότητα ηλεκτρονίων)}, \quad E_H = \frac{JB_z}{qp} \text{ (.. οπών)}$$

Όπου  $q$  είναι το στοιχειώδες φορτίο και  $n, p$  η συγκέντρωση ηλεκτρονίων, οπών αντίστοιχα. Στη συνέχεια ο τύπος μπορεί να εκφραστεί βάσει της τάσης Hall ( $V_H$ ) και του ρεύματος ( $I$ ). Το Δυναμικό Hall εκτείνεται στο πλάτος  $W$  του αγωγού, όποτε  $E_H = V_H/W$  και το ρεύμα διαρρέει το εμβαδό  $Wt$  οπότε  $J = I/Wt$ . Με συνδυασμό αυτών:

$$V_H = \frac{-IB_z}{qnt} \text{ (πλειονότητα ηλεκτρονίων)}, \quad V_H = \frac{IB_z}{qpt} \text{ (πλειονότητα οπών)}$$

Βάσει αυτών, γνωρίζοντας τη τάση Hall, την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το εξεταζόμενο τμήμα αγωγού και το πάχος  $t$ , είναι δυνατόν να υπολογιστεί ιδανικά η συγκέντρωση και το είδος των φορέων φορτίου. Παρ όλα αυτά, επειδή η πραγματική εξάρτηση τάσης Hall από τους προαναφερθέντες παράγοντες δεν περιγράφεται πάντα ιδανικά, εισάγεται η έννοια του παράγοντα Hall. (Hall coefficient)

Ο παράγοντας Hall ( $R_H$ ) ορίζεται ως το δυναμικό Hall ( $E_H$ ) διαιρούμενο από τη πυκνότητα ρεύματος  $J$  και το μαγνητικό πεδίο  $B_z$ .

$$R_H = \frac{E_H}{JB_z} \rightarrow R_H = \frac{V_H t}{IB_z}$$

Κατ' αυτό το τρόπο για όποια μέτρηση αξιοποιεί το φαινόμενο Hall, μπορεί να υπολογιστεί ο παράγοντας Hall και εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί για περεταίρω υπολογισμούς, με όποιους διορθωτικούς παράγοντες απαιτεί η κάθε εφαρμογή.

Όσον αφορά τον υπολογισμό συγκέντρωσης φορέων φορτίου ακολουθείται η κάτω λογική:

$$R_H = \frac{V_H t}{IB_z}, \quad V_H = \frac{-IB_z}{qnt} \text{ (ηλεκτρόνια)}, \quad V_H = \frac{IB_z}{qpt} \text{ (οπές)}$$

Με συνδυασμό αυτών, ο παράγοντας Hall μπορεί να συνδεθεί με τη πυκνότητα φορέων.

$$R_H = \frac{-1}{|q|n} \text{ (πλειονότητα ηλεκτρονίων)}, \quad R_H = \frac{1}{|q|p} \text{ (πλειονότητα οπών)}$$

Παρατηρείται ότι τιμή του παράγοντα Hall ( $R_H$ ) αναμένεται αρνητική όταν ο φορέας πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και αντίστοιχα θετική στη περίπτωση πλειονότητας οπών.

Η αρχική ανάλυση που σύνδεσε τη τάση Hall με τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου, βασίζεται στην υπόθεση της σταθερής ταχύτητας για το σύνολο των φορέων φορτίου. Στη πράξη, η ταχύτητα μετακίνησης (drift velocity) αποτελεί μια προσέγγιση του μέσου όρου των ταχυτήτων των φορέων φορτίου. Αν και αυτή η προσέγγιση δίνει αποδεκτά αποτελέσματα υπό το καθεστώς ηλεκτρικού πεδίου, όταν επικρατεί ταυτόχρονα μαγνητικό πεδίο εισάγεται σφάλμα. Σε μια προσπάθεια αντιστάθμισης του σφάλματος, δημιουργήθηκε ο διορθωτικός συντελεστής Hall  $r_H$  (Hall factor).

$$R_H = \frac{-r_H}{|q|n} \text{ (πλειονότητα ηλεκτρονίων)}, \quad R_H = \frac{r_H}{|q|p} \text{ (πλειονότητα οπών)}$$

Ο συντελεστής διόρθωσης Hall  $r_H$  εξαρτάται από παράγοντες όπως: τον κυρίαρχο μηχανισμό σκέδασης των φορέων φορτίου στη κρυσταλλική δομή του υλικού, τη θερμοκρασία, την ένταση του μαγνητικού πεδίου αλλά και το είδος των φορέων φορτίου. Υπό συνθήκες πολύ ισχυρού μαγνητικού πεδίου, ο συντελεστής  $r_H$  πλησιάζει τη μονάδα. Κυρίως για πρακτικούς λόγους, είναι αρκετά δύσκολο να γίνουν μετρήσεις σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εισάγονται περεταίρω σφάλματα. Γι' αυτό το λόγο απαιτείται ο αρχικός πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή  $r_H$ , έτσι ώστε να προσεγγίζεται ακριβέστερα η συγκέντρωση φορέων φορτίου στις συχνά εκτελούμενες εργαστηριακές μετρήσεις, όπου χρησιμοποιούνται ασθενή μαγνητικά πεδία.

Τυπικές τιμές του συντελεστή διόρθωσης  $r_H$  είναι:

1,18 Για σκέδαση φορέων κυρίως λόγω των δονήσεων του κρυσταλλικού δικτύωματος.

1,93 Όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός σκέδασης βασίζεται στις προσμίξεις.

### 2.1.9 Ευκινησία φορέων φορτίου (Hall mobility)

Συνδυάζοντας τους παραπάνω υπολογισμούς συγκέντρωσης φορέων φορτίου, με την αγωγιμότητα του εξεταζόμενου υλικού, είναι δυνατό να προσδιορίσουμε με ευκολία την ευκινησία φορέων φορτίου, υποθέτοντας ότι η αγωγιμότητα του υλικού σχεδόν αποκλειστικά στους φορείς πλειονότητας. Υπ αυτές τις συνθήκες ισχύει ότι:

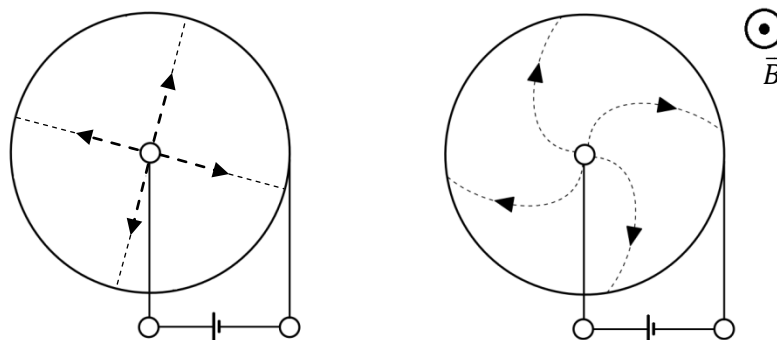
$$\sigma = |q|\mu_n n \text{ (πλειονότητα ηλεκτρονίων)} , \sigma = |q|\mu_p p \text{ (πλειονότητα οπών)}$$

Όπου  $\mu_n$  και  $\mu_p$  η ευκινησία ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα.

Θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι η ευκινησία φορέων σύμφωνα με τη μέθοδο του Hall, παρουσιάζεται υψηλότερη σε σχέση με τη πραγματική. Η επιλογή του κατάλληλου συντελεστή διόρθωσης  $r_H$  κατά τον υπολογισμό της συγκέντρωσης φορέων φορτίου μειώνει σημαντικά το σφάλμα. Επίσης οι παραπάνω υπολογισμοί είναι ακριβέστεροι για υλικά που εμφανίζουν ισχυρή συγκέντρωση φορέων φορτίου μόνο ενός τύπου. (πχ ημιαγωγούς με υψηλή συγκέντρωση ατόμων δότη ή αποδέκτη).

### 2.1.10 Μαγνητοαντίσταση (Magnetoresistance)

Η μαγνητοαντίσταση περιγράφει τη μεταβολή της αγωγιμότητας ενός ρευματοφόρου αγώγιμου υλικού υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου. Το θεμελιώδες αίτιο αυτής της συμπεριφοράς, είναι η δύναμη Lorentz που ασκείται στους φορείς φορτίου όταν κινούνται εντός ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μαγνητοαντίστασης μπορεί να δοθεί με τον δίσκο Corbino. Αποτελείται από έναν αγώγιμο δίσκο όπου το κέντρο του και η περιφέρεια του συνδέονται στους πόλους μιας πηγής. Χωρίς την παρουσία μαγνητικού πεδίου δημιουργείται ακτινικά ρεύμα μεταξύ του κέντρου και της περιφέρειας του δίσκου. Με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, η δύναμη Lorentz αναγκάζει τους φορείς φορτίου να ακολουθούν μια πορεία σε μορφή σπείρας, διανύοντας σημαντικά μεγαλύτερο δρόμο για να καλύψουν την απόσταση μεταξύ κέντρου και περιφέρειας του αγώγιμου δίσκου.



**Σχήμα 2.13** Ο δίσκος Corbino. Αριστερά φαίνεται η ροή φορέων χωρίς την επίδραση μαγνητικού πεδίου. Δεξιά παρατηρείται η απόκλιση του ρεύματος υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου.

Το παράδειγμα του δίσκου Corbino αποτελεί ένα σενάριο μαγνητοαντίστασης, ανεξαρτήτως υλικού, που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρία της διάταξης, καθώς δεν υπάρχουν τα πλευρικά σύνορα, κατά τη φορά μετακίνησης των φορτίων, που θα επέτρεπαν τη δημιουργία του πεδίου Hall.

Ακόμα και σε άλλες διατάξεις όμως, παρά την εξισορρόπηση της δύναμης Laplace από το πεδίο Hall, εξακολουθεί να παρουσιάζεται μαγνητοαντίσταση, έστω και σε χαμηλό βαθμό. Αυτό στις ανόμοιες ταχύτητες μετακίνησης των φορέων φορτίου που συναντώνται σε κάθε υλικό. Το πεδίο Hall δημιουργείται βάσει της μέσης ταχύτητας (drift velocity) των φορέων φορτίου που εκτράπηκαν από τη δύναμη Laplace μέχρι αυτή να αντισταθμιστεί. Όμως, οι φορείς που έχουν χαμηλότερη ταχύτητα μετακίνησης απ τη μέση, τελικά παρασύρονται από το πεδίο Hall, και αντίστοιχα οι φορείς με υψηλότερη ταχύτητα απ τη μέση εκτρέπονται από τη δύναμη Laplace. Ως αποτέλεσμα εμφανίζεται η αύξηση της αντίστασης, καθώς μια μερίδα φορέων φορτίου ακολουθεί μεγαλύτερες τροχιές λόγω εκτροπής από τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου της πηγής.

Συχνές εφαρμογές αυτού του φαινομένου βρίσκει κανείς σε μαγνητικά μέσα αποθήκευσης και αισθητήρια. Γι αυτούς τους τομείς έχουν αναπτυχθεί δομές αποτελούμενες από λεπτές στρώσεις διαμαγνητικών και σιδηρομαγνητικών υλικών, που υπό συνθήκες εμφανίζουν πολύ έντονες, ακόμα και αρνητικές τιμές μαγνητοαντίστασης. (Giant Magnetoresistance)

Στους ημιαγωγούς, η μαγνητοαντίσταση είναι υψηλότερη από αυτή που παρατηρείται στα μέταλλα, και ανισότροπη όσον αφορά την επίδραση της γωνίας του μαγνητικού πεδίου σε σχέση με τη φορά του ρεύματος, κυρίως σε μονοκρυσταλλικές δομές. Όμως η εξέταση του φαινομένου της μαγνητοαντίστασης, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ενεργειακή κατανομή των φορέων φορτίου και τους μηχανισμούς σκέδασης στη κρυσταλλική δομή ενός ημιαγωγού. Μια προσεγγιστική σχέση που περιγράφει αυτό το φαινόμενο σε ημιαγωγούς με ισχυρή παρουσία φορέων πλειονότητας, μπορεί να δοθεί από τον τύπο:

$$R_B = R_0 \frac{\rho_B}{\rho_0} \{1 + m(\mu B)^2\}$$

Όπου:

$R_B$ : Αντίσταση υπό τη παρουσία μαγνητικού πεδίου

$R_0$ : Αντίσταση χωρίς την επίδραση μαγνητικού πεδίου

$\mu$ : Ευκινησία (mobility) φορέων φορτίου

$\rho_B$ : Ειδική αντίσταση υπό τη παρουσία μαγνητικού πεδίου

$\rho_0$ : Ειδική αντίσταση χωρίς την επίδραση μαγνητικού πεδίου

$B$ : Ένταση μαγνητικού πεδίου

$m$ : Γεωμετρικός παράγοντας ( $L/W$ )

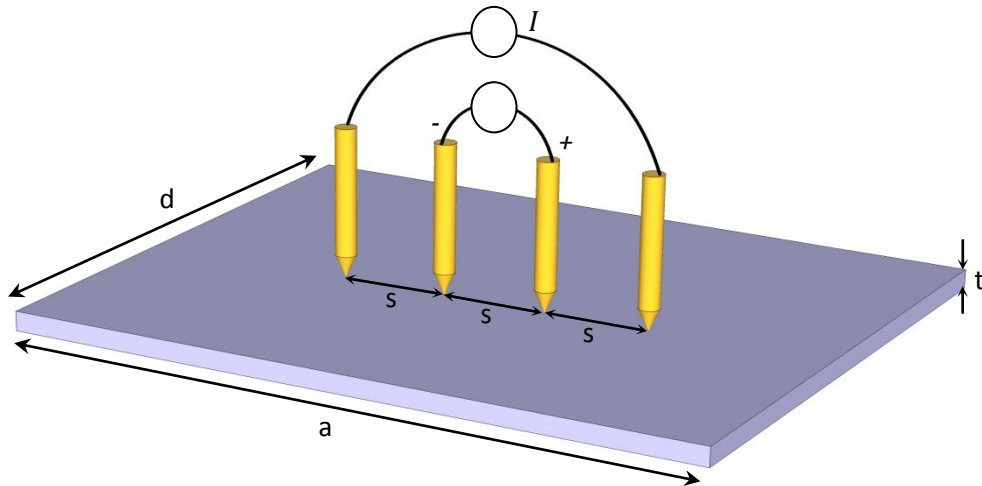


## 2.2 Τεχνικές ηλεκτρικών μετρήσεων λεπτών υμενίων

### 2.2.1 Μετρήσεις αγωγιμότητας με τη χρήση τεσσάρων επαφών.

Ηλεκτρικές μετρήσεις τεσσάρων επαφών, αξιοποιούνται όταν ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός αφορά μόνο τις ιδιότητες ενός υλικού, και όχι τη συνολική συμπεριφορά μιας ηλεκτρονικής διάταξης με επαφές. Η λογική αυτού του τύπου μετρήσεων βασίζεται στο διαχωρισμό των επαφών που προκαλούν τη ροή ρεύματος στο μετρούμενο υλικό, από τις επαφές στις οποίες μετράται η διαφορά δυναμικού που προκαλεί η αντίσταση του υλικού. Παρ'όλο που η αντίσταση στις επαφές είναι αναπόφευκτη, αφ'ενός είναι αδιάφορη για τις επαφές που συνδέονται με μια πηγή ρεύματος, και αφ'ετέρου έχει αμελητέα επίδραση στις επαφές που αφορούν τη μέτρηση διαφοράς δυναμικού, λόγω της πρακτικά μηδενικής ροής ρεύματος σε ένα βολτόμετρο υψηλής εμπέδησης.

Μια από τις συνηθέστερες τοπολογίες που αξιοποιείται για τη μέτρηση αγωγιμότητας επίπεδου υλικού με σταθερό πάχος, περιλαμβάνει τέσσερις ισαπέχουσες επαφές παραταγμένες στην ίδια ευθεία. Όπως φαίνεται στο κάτω σχήμα.



Το μετρούμενο υλικό διαρρέεται από ρεύμα μεταξύ των δυο εξωτερικών ηλεκτροδίων και εξ αιτίας της αντίστασης του υλικού, δημιουργείται διαφορά δυναμικού μεταξύ των δυο εσωτερικών ηλεκτροδίων. Η κατανομή του ρεύματος στο υλικό, εξαρτάται από τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Γι αυτό το λόγο, οι σχετικοί υπολογισμοί περιλαμβάνουν διορθωτικούς παράγοντες. Ειδικά στη περίπτωση των τεσσάρων επαφών στη σειρά, επιδιώκεται πάντα η τοποθέτησή τους στο κέντρο του υλικού, για την αποφυγή επιπλέον υπολογισμών - εισαγωγή σφαλμάτων.

Όταν το πάχος του υλικού είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερο από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ( $t \ll s$ ) και το πλάτος του είναι αντίστοιχα πολύ μεγαλύτερο από την απόσταση των ηλεκτροδίων ( $d \gg s$ ), τότε ισχύει ότι:

$$R_s = \left(\frac{V}{I}\right) \frac{\pi}{\ln 2}$$

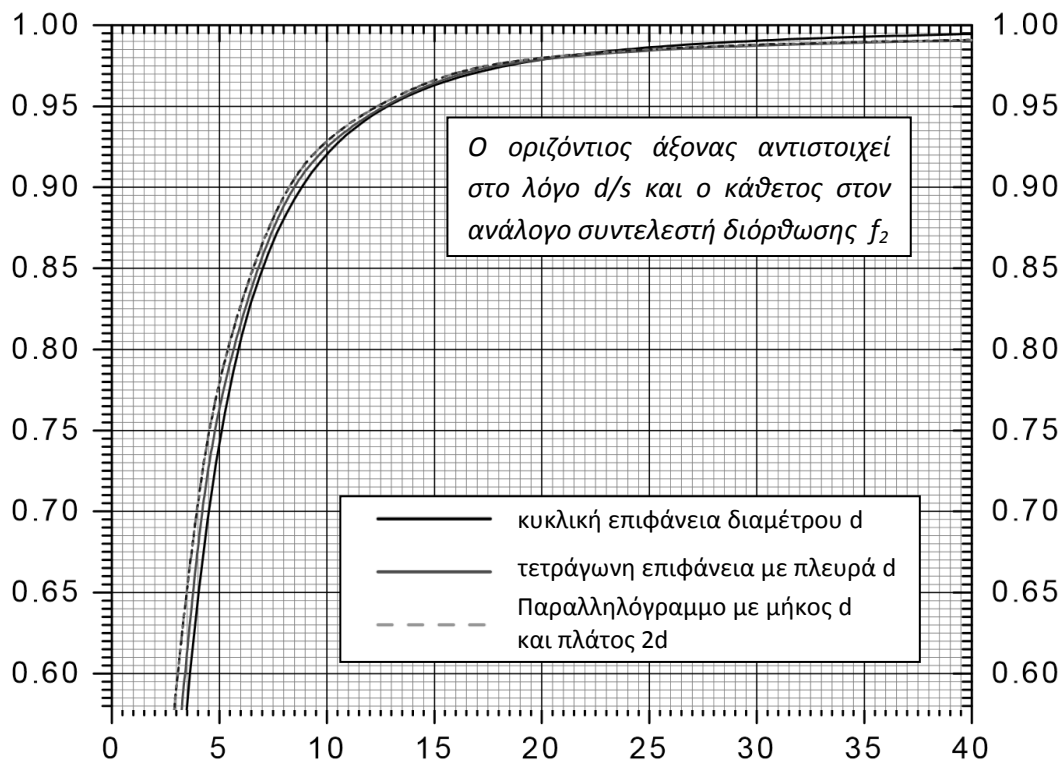
Ός σταθερός όρος, το  $\pi/\ln 2$  αντικαθίσταται με ικανοποιητική ακριβείας από 4,5324

Όταν το πάχος του υλικού πλησιάζει ως μέγεθος την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, η επίδραση του δε μπορεί πια να θεωρηθεί αμελητέα, οπότε ο προηγούμενος τύπος γίνεται:

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) \frac{\pi t}{\ln \frac{\sinh\left(\frac{t}{s}\right)}{\sinh\left(\frac{t}{2s}\right)}}$$

Όταν η επιφάνεια του υλικού είναι περιορισμένη, θα πρέπει να λαμβάνεται υπ όψιν η αναλογία πλευρών του (αν η επιφάνεια του είναι τετραγωνική), η διάμετρός του αν είναι κυκλική, και ο λόγος πλάτους επιφάνειας υλικού ( $d$ ) / απόστασης μεταξύ ακροδεκτών ( $s$ ). Έτσι εισάγεται ο συντελεστής διόρθωσης  $f_2(d/s)$ .

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) \frac{\pi t}{\ln \frac{\sinh\left(\frac{t}{s}\right)}{\sinh\left(\frac{t}{2s}\right)} * f_2(d/s)}$$

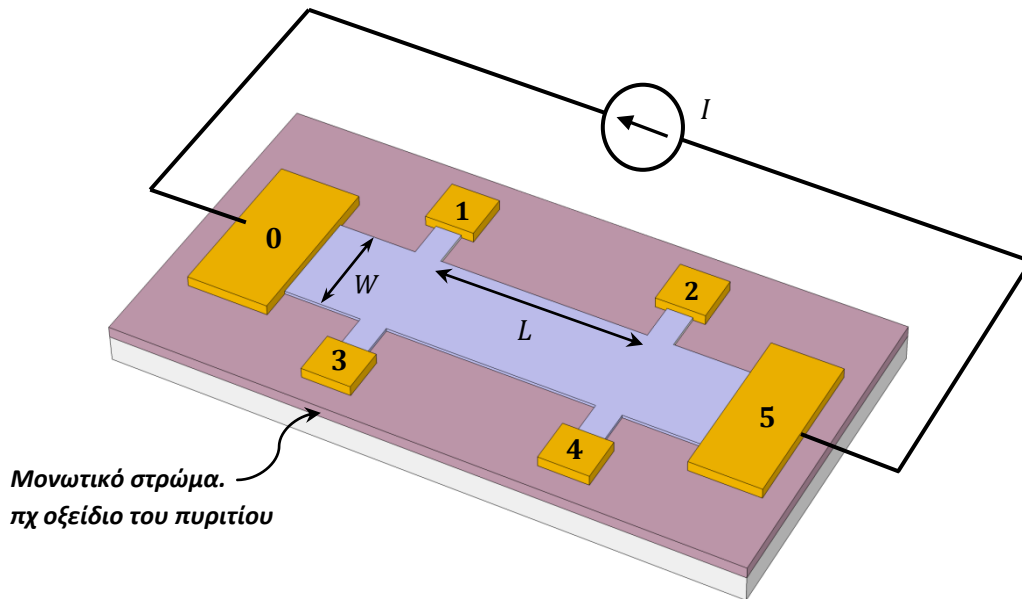


Σχήμα 2.15 Διάγραμμα συνάρτησης του συντελεστή διόρθωσης με τη σχέση πλάτους αγώγιμου δείγματος - απόστασης μεταξύ των τεσσάρων επαφών.

**Περίπτωση αδυναμίας διαμόρφωσης ωμικών επαφών:** Παρ όλο που η χρήση τεσσάρων επαφών, επιτρέπει την αξιόπιστη μέτρηση της ειδικής αντίστασης ενός υλικού, ανεξάρτητα από την αντίσταση των ωμικών επαφών, εντούτοις εξακολουθούν να εμφανίζονται προβλήματα με την εμφάνιση ανορθωτικών επαφών. Συνήθως γίνεται επιλογή κατάλληλου υλικού ακροδεκτών έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται το φράγμα δυναμικού. Επίσης στη περίπτωση που εντοπιστεί η ανορθωτική συμπεριφορά επαφών, επιδιώκεται η σύγκριση μετρήσεων με αντίθετη φορά ρεύματος, αλλά και η επανάληψη τους με διαφορεές τιμές, με σκοπό την στατιστική ελαχιστοποίηση σφάλματος.

### 2.2.2 Διάταξη γέφυρας χαρακτηρισμού Hall (Hall bar geometry)

Για τον ηλεκτρονικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος υλικού με τη μέθοδο Hall, απαιτείται μια διάταξη που θα επιτρέψει τόσο τη μέτρηση αγωγιμότητας όσο και τη μέτρηση του συντελεστή Hall. Η γεωμετρία γέφυρας Hall αποτελεί μια από τις χαρακτηριστικότερες τοπολογίες, καθώς επιτρέπει την ομοιόμορφη ροή ρεύματος μέσω δυο επαφών, που καλύπτουν το πλάτος του δείγματος, ενώ για τη μέτρηση της πτώσης τάσης κατά μήκος του δείγματος αξιοποιούνται ανεξάρτητες επαφές. Η κατασκευή αυτής της διάταξης επιτυγχάνεται συνήθως με μεθόδους λιθογραφίας, σε αρκετά μικρές διαστάσεις (συνήθως της τάξης των  $\mu\text{m}$ ), κάτι που συχνά είναι επιθυμητό, ανάλογα με τη κλίμακα της εφαρμογής.



Για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας, ακολουθείται η λογική της μέτρησης βασισμένης σε τέσσερις επαφές. Μια πηγή ρεύματος συνδέεται στις επαφές 0 και 5, επιτρέποντας την ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος στο πλάτος ( $W$ ) του εξεταζόμενου τμήματος. Ταυτόχρονα συνδέεται ένα υψηλής εμπέδισης βολτόμετρο στις επαφές 1, 2 ή 3, 4 με σκοπό τη μέτρηση της πτώσης τάσης που προκαλείται στο υλικό κατά την απόσταση ( $L$ ) μεταξύ των επαφών. Για τη μέτρηση του συντελεστή Hall, διατηρείται η ροή ρεύματος μεταξύ των επαφών 0, 5 και εφαρμόζεται συγκεκριμένης έντασης μαγνητικό πεδίο, κάθετα στην την επιφάνεια του υλικού. Το δυναμικό Hall μετράται επίσης με υψηλής εμπέδισης βολτόμετρο, αλλά αυτή τη φορά μεταξύ των επαφών 2, 4 ή 1, 3. Η περίσσια επαφών και στις δύο μετρήσεις, δίνει τη δυνατότητα διασταύρωσης αποτελεσμάτων, προς αποφυγή σφαλμάτων λόγω κακής επαφής. Αν και οι διατάξεις τεσσάρων ακροδεκτών δεν επηρεάζονται από την αντίσταση επαφής, εντούτοις επαφές που εμφανίζουν φράγμα δυναμικού, αποτελούν πρόβλημα. Θετικό αυτής της μεθόδου αποτελούν οι εύκολοι, και μειωμένου σφάλματος υπολογισμοί που βασίζονται αποκλειστικά στη βασική αρχή λειτουργίας του φαινομένου Hall.

$$R = \frac{V_{2,1}}{I} = R_s \frac{L}{W} \quad , \quad n_{Hs} = \frac{n_s}{r_{Hs}} = \frac{I B}{q V_H} \quad , \quad \sigma_s = \frac{1}{R_s} = |q| \mu_n n_s$$

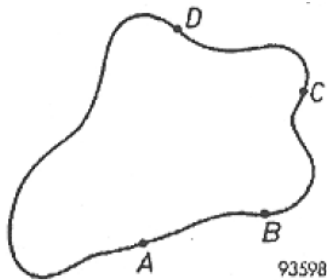
Οι σχέσεις αγωγιμότητας, Hall συγκέντρωσης φορέων, και Hall ευκινησίας φορέων, σύμφωνα με τη θεωρία που αναφέρθηκε νωρίτερα. ( $n_s \rightarrow$  sheet carrier concentration)

### 2.2.3 Η μέθοδος του Van der Pauw

Η μέθοδος χαρακτηρισμού που ανέπτυξε ο Van der Pauw, επιτρέπει τη διεξαγωγή μετρήσεων αγωγιμότητας και συντελεστή Hall σε επίπεδο δείγμα τυχαίου σχήματος και άγνωστων διαστάσεων, υπό τη προϋπόθεση ότι καλύπτονται κάποια βασικά κριτήρια:

- Το μετρούμενο δείγμα θα πρέπει να είναι επίπεδο, με το πάχος του να είναι σταθερό και αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερο από το μήκος και το πλάτος του.
- Το υλικό που αποτελεί το δείγμα θα πρέπει να είναι ομοιογενές και ισότροπο.
- Η επιφάνεια του δείγματος θα πρέπει να είναι ενιαία, χωρίς τρύπες ή κενά.
- Οι επαφές θα πρέπει τοποθετούνται στις άκρες της επιφάνειας του δείγματος.
- Η επιφάνεια που θα καταλαμβάνει η κάθε επαφή, θα πρέπει να είναι τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη από την επιφάνεια του δείγματος.

Με δεδομένα αυτά, ο Van der Pauw απέδειξε ότι σε ένα δείγμα τυχαίου σχήματος, με τέσσερις επαφές στη περιφέρεια του, η σχέση μεταξύ του ρεύματος που διαρρέει δυο διαδοχικές επαφές, και της διαφοράς δυναμικού που παρατηρείται στις άλλες δυο επαφές, συνδέεται μαθηματικά με την αγωγιμότητα του υλικού. Θεωρώντας ένα τυχαίο σχήμα επιφάνειας αγωγίμου υλικού, και τοποθετώντας σημειακές επαφές στα διαδοχικά σημεία A,B,C,D. Η "αντίσταση"  $R_{AB,CD}$  ορίζεται ως ο λόγος διαφοράς δυναμικού μεταξύ των επαφών D και C, προς το ρεύμα που διαρρέει το δείγμα κατευθυνόμενο από την επαφή A στην επαφή B. Αντίστοιχα ορίζεται και η  $R_{BC,DA}$ .



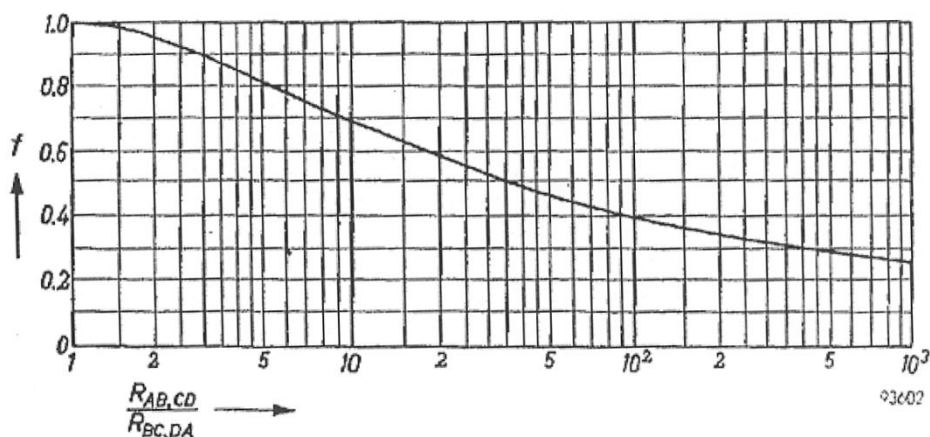
$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}}, \quad R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}$$

Η σχέση που απέδειξε ο Van der Pauw είναι:

$$e^{-\pi R_{AB,CD}/R_s} + e^{-\pi R_{BC,DA}/R_s} = 1$$

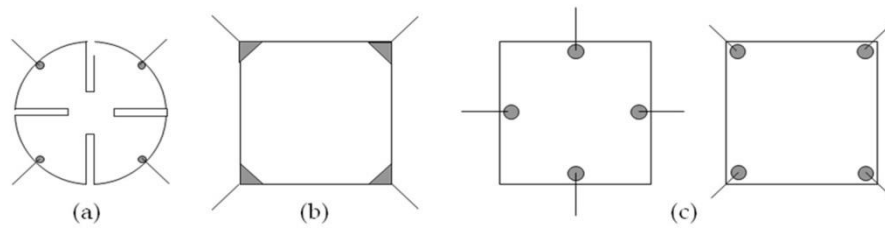
Καθώς αυτή εξίσωση εμφανίζει δυσκολία στη λύση της, προτιμάται να εφαρμόζεται υπολογιστικά μια προσέγγιση της, που βασίζεται στη συνθήκη  $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ , με τη προσθήκη ενός διορθωτικού παράγοντα  $f$  όταν το δείγμα δεν είναι συμμετρικό.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$$



Σχήμα 2.18 Διάγραμμα συνάρτησης συντελεστή διόρθωσης λόγω ασυμμετρίας επιφάνειας

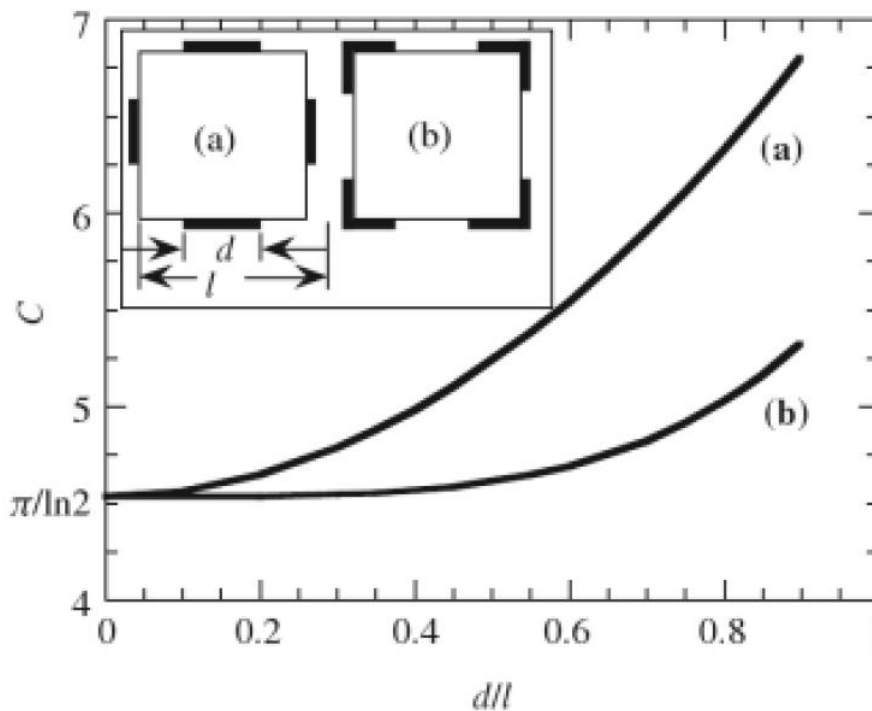
Αποσκοπώντας στην αποφυγή χρήσης διορθωτικών παραγόντων, επιδιώκεται συνήθως τα μετρούμενα δείγματα να έχουν συμμετρική μορφή.



Θα πρέπει σε κάθε περίπτωση όμως οι επαφές να μένουν όσο το δυνατό στα ακρα του δείγματος. Γι αυτό το λόγο το σχήμα a) θεωρείται η προτεινόμενη λύση, το b) είναι αποδεκτό, ενώ η σύνδεση στο c) απέχει από το επιθυμητό.

Σε περίπτωση που δε μπορεί να αποφευχθεί η σύνδεση των σχημάτων c) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας διορθωτικός παράγοντας C, για την μείωση του σφάλματος.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(C)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2}$$

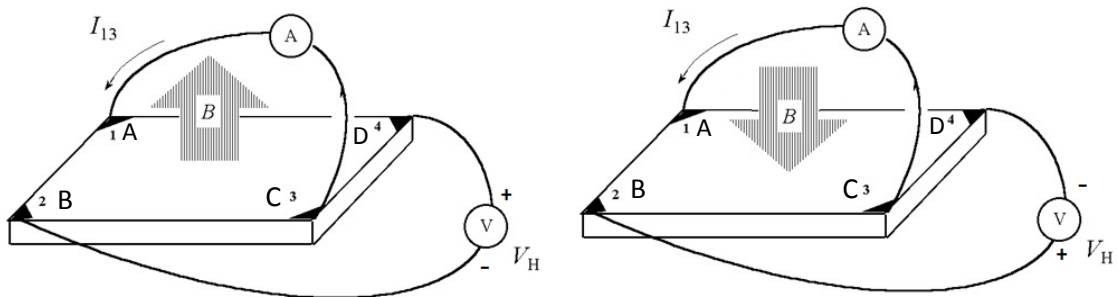


**Σχήμα 2.20** Διάγραμμα συνάρτησης συντελεστή διόρθωσης σε περίπτωση μη σημειακών επαφών.

Επίσης σε αυτή τη περίπτωση θα πρέπει να επισημανθεί ότι η αντίσταση των επαφών δεν επηρεάζει τη ποιότητα της μέτρησης, αλλά η πιθανή δημιουργία επαφής με φραγμα δυναμικού εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα. Στη προσπάθεια ελεγχου ασθενών δυναμικών επαφής, συνηθίζεται η μέτρηση των "αντιστάσεων"  $R_{AB,CD}$  και  $R_{BC,DA}$  επαναλαμβάνεται με ανάποδη πολικότητα από την αρχική μέτρηση, και στη συνέχεια να χρησιμοποιείται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Σε αντίθεση με την μαθηματική πολυπλοκότητα που μπορεί να εμφανίζει ο τρόπος υπολογισμού της αγωγιμότητας που ανέπτυξε ο Van der Pauw, ο υπολογισμός του παράγοντα Hall, δε διαφέρει ουσιαστικά από τη θεμελιώδη σχέση του φαινομένου Hall που εξετάστηκε στο κεφάλαιο 2.1.8. Η μόνη διαφορά είναι ότι, αν η τοποθέτηση των επαφών αλλά και το ίδιο το σχήμα δεν είναι συμμετρικά, η διεύθυνση του ρεύματος που προκαλεί η πηγή στο υλικό είναι πρακτικά αγνώστη. Εξ αιτίας αυτού, είναι δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί με μία μέτρηση, σε τι βαθμό η τάσης που μετράται στις διαγώνιες επαφές, οφείλεται στη τάση Hall, και σε τι βαθμό στη πτώση τάσης λόγω αντίστασης. Αποδεικνύεται όμως ότι, αν μετρηθεί τη τάση Hall στα ίδια σημεία, για αντίθετη φορά μαγνητικού πεδίου, μόνο η συνιστώσα της τάσης Hall αλλάζει πολικότητα, ενώ η πτώση τάσης εξ αιτίας του ρεύματος της πηγής, παραμένει σταθερή. Έτσι, δίνεται δυνατότητα να βρεθεί η τάση Hall, ανεξαρτήτως της γεωμετρίας του σχήματος, επαναλαμβάνοντας τη μέτρηση με αντίθετη φορά μαγνητικού πεδίου, με τη χρήση του κάτω τύπου:

$$V_H = \frac{1}{2} [V_{AC}(+B_z) - V_{AC}(-B_z)]$$



Φυσικά, σε ένα συμμετρικό αγωγικό δείγμα, το μέτρο της τάσης Hall στις διαγώνιες επαφές θα πρέπει να είναι ίσο και στις δύο περιπτώσεις φοράς μαγνητικού πεδίου.

Εν συνεχεία η συγκέντρωση Hall και η ευκινισία Hall, υπολογίζονται όπως αναφέρθηκε:

$$V_H = \frac{r_H}{qn_s} B_z I = \frac{B_z I}{qn_{Hs}}$$

Όπου  $n_{Hs}$  = Hall συγκέντρωση φορέων φορτίου/επιφάνεια και  $n_s$  = η πραγματική συγκέντρωση φορέων φορτίου/επιφάνεια. Για τον υπολογισμό της πραγματικής συγκέντρωσης, θα πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος ο συντελεστής διόρθωσης Hall  $r_H$ . Για την εύρεση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου κατά όγκο (bulk concentration), αρκεί η διαίρεση της επιφανειακής συγκέντρωσης (sheet concentration) με το πάχος του υμενίου  $t$ .

Εν τέλει για την ευκινισία Hall, αφού έχει βρεθεί νωρίτερα η αγωγιμότητα  $\sigma$ , ισχύει:

$$\sigma_s = n_s q \mu_n = \frac{n_s}{r_H} q r_H \mu_n = n_{Hs} q \mu_H$$

Η έκφραση δείχνει τη σχέση μεταξύ συντελεστή διόρθωσης και πραγματικής ευκινισίας ( $\mu_n$ ) σε αντίθεση με την ευκινισία Hall ( $\mu_H$ ). Ακόμα και με την επιλογή κατάλληλου συντελεστή διόρθωσης  $r_H$ , αυτή η σχέση ισχύει μόνο όταν η αγωγιμότητα οφείλεται σε μια ισχυρή πλειονότητα φορέων φορτίου (είτε n-τυπου, είτε p-τυπου).

### 3 Οι ιδιότητες του γραφενίου και η ένταξη του σε ηλεκτρονικές διατάξεις

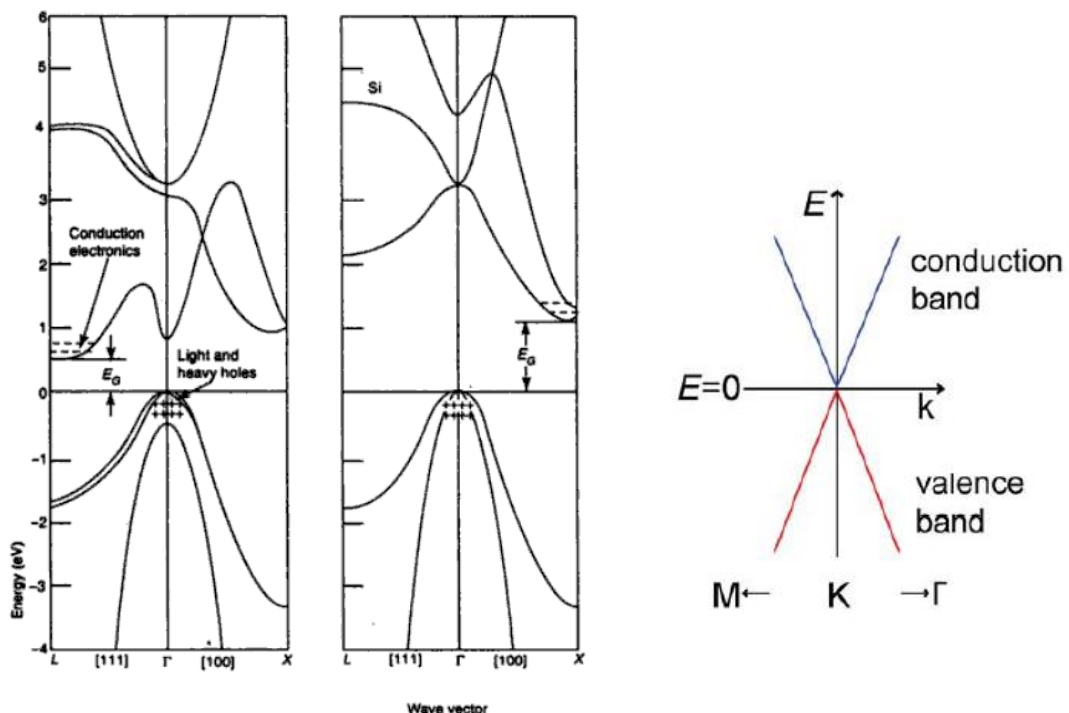
Το Γραφένιο είναι μια στρώση ατόμων άνθρακα σε δισδιάστατη κυψελωτή διάταξη. Είναι ένα από τα ελάχιστα υλικά όπου με πάχος στρώσης μόλις ενός ατόμου, μπορούν να υπάρξουν στο φυσικό περιβάλλον χωρίς να καταστραφούν άμεσα, (πχ από οξείδωση) ενώ παράλληλα εμφανίζει πολύ υψηλή μηχανική αντοχή. Αυτό το καθιστά ως ένα από τα ανθεκτικότερα ανάμεσα στα ως τώρα γνωστά υλικά. Ταυτόχρονα αυτό το υλικό είναι εύκαμπτο, διαφανές και αγώγιμο, έχοντας μάλιστα υψηλότερη αγωγιμότητα από κάθε γνωστό υλικό σε θερμοκρασία δωματίου.

#### 3.1 Βασικά χαρακτηριστικά ηλεκτρονικής δομής.

Το εγγενές γραφένιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιμέταλλο ή ημιαγωγός με μηδενικό διάκενο ενεργειακών ζωνών, κάτι που του δίνει καθαρά συμπεριφορά αγωγού.

Στο γραφένιο παρουσιάζεται ελάχιστη σκέδαση κατά τη μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών, κάτι που επιτρέπει την πολύ υψηλή κινητικότητα τους και δίνει σε αυτό το υλικό πολύ υψηλή αγωγιμότητα.

Σε αντίθεση με τα κοινά ημιαγωγιμα υλικά, όπου η αγωγιμότητα ορίζεται από συγκεντρωμένους φορείς φορτίων σε διακριτές ενεργειακές ζώνες, στο γραφένιο τα ηλεκτρόνια και οι οπές ακολουθούν μια γραμμικά κατανομημένη ενεργειακή διασπορά.



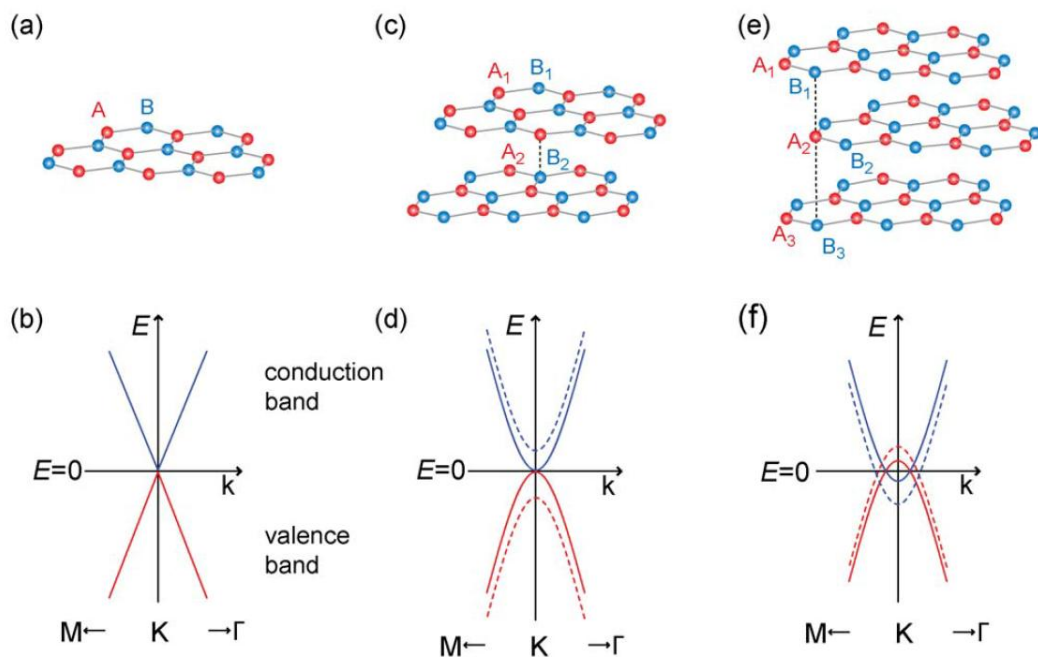
Σχήμα 3.1 Αριστερά έχουμε διάγραμματα πιθανών ενεργειακών σταθμών φορέων φορτίου σε ημιαγωγούς όπως το Γερμάνιο και το Πυρίτιο. Δεξιά έχουμε την αντίστοιχη ενεργειακή κατανομή στο Γραφένιο.



### 3.2 Οικογένεια υλικών μερικών στρώσεων Γραφενίου. (FLG)

Αυτά τα υλικά αποτελούνται από δύο ή τρεις στρώσεις γραφενίου δίνοντας όμως αρκετά διαφορετικές δυνατότητες σε σχέση με το γραφένιο μίας στρώσης.

Η ενεργειακή διασπορά των ηλεκτρονίων και των οπών παύει να είναι γραμμική και μάλιστα είναι δυνατό να μεταβληθεί, με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, κάθετα στην επιφάνεια των στρώσεων γραφενίου. Στο γραφένιο δύο στρώσεων η επίδραση του κάθετου ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί τη δημιουργία ενεργειακού διακένου που ξεχωρίζει την ενεργειακή ζώνη σθένους από τη ενεργειακή ζώνη αγωγής. Ενώ στο γραφένιο τριών στρώσεων, το κάθετο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί επικάλυψη μεταξύ των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγής.



Σχήμα 3.2 Τα διαγράμματα a),b) αφορούν το Γραφένιο μίας στρώσης, ενώ τα c),d) και e),f) αφορούν δυο και τριών στρώσεων γραφένιο αντίστοιχα. Στο b), d), f). Παρατηρείται η ενεργειακή διασπορά των πιθανών ενεργειακών σταθμών όπου μπορούν να υπάρχουν ηλεκτρόνια και οπές για κάθε ένα απ τα τρία υλικά. Οι διακεκομμένες γραμμές στα d και f παρουσιάζουν τη μεταβολή των ενεργειακών ζωνών με την εφαρμογή κάθετου ηλεκτρικού πεδίου.

### 3.3 Ρύθμιση ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω ηλεκτροστατικής πύλης

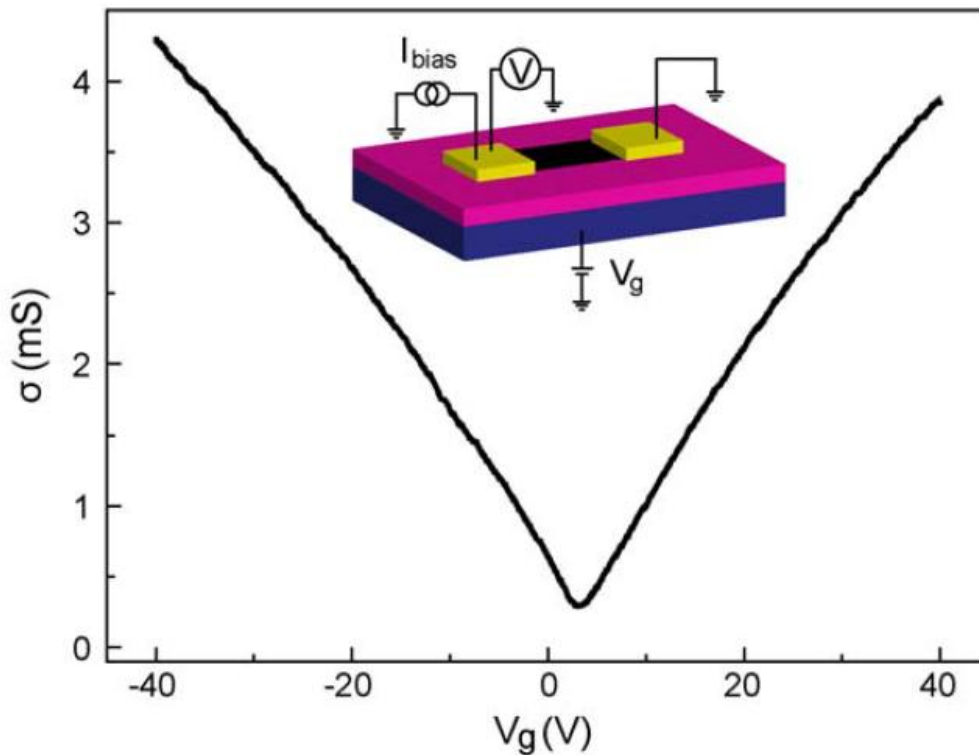
Πέρα από τη δυνατότητα ρύθμισης των ενεργειακών ζωνών στα υλικά Γραφενίου μερικών στρώσεων, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα διαρκούς ρύθμισης του επιπέδου ενέργειας Φερμί, από τη ζώνη σθένους ως τη ζώνη αγωγής, με την εφαρμογή ηλεκτρικού φορτίου.

Ο έλεγχος του ηλεκτρικού φορτίου επιτυγχάνεται μέσω μιας διάταξης πύλης η οποία βρίσκεται σχεδόν σε επαφή με το Γραφένιο, με μια λεπτή στρώση μονωτικού υλικού ανάμεσά τους. Εφαρμόζοντας θετικό δυναμικό στη πύλη, το επίπεδο Φερμί του Γραφενίου οδηγείται στη ζώνη αγωγής και η αγωγιμότητα αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων. Για αρνητικό δυναμικό πύλης, εμφανίζεται πάλι αύξηση της



αγωγιμότητας, μόνο που τώρα αυτή στην αύξηση της συγκέντρωσης οπών, με το επίπεδο Φερμί να οδηγείται στη ζώνη σθένους.

Καθώς το επίπεδο Φερμί διασχίζει τις ενεργειακές ζώνες, μεταφερόμενο από τη ζώνη αγωγής στη ζώνη σθένους, είτε το αντίθετο, περνά από το σημείο μηδενικής πυκνότητας ύλης (εκεί που σε έναν τυπικό ημιαγωγό έχουμε ενεργειακό χάσμα). Παρ'όλο που σε αυτή τη κατάσταση θα έπρεπε να έχουμε απουσία ηλεκτρικών φορέων οπότε και μηδενική αγωγιμότητα, στο Γραφένιο έχει παρατηρηθεί ότι δε συμβαίνει κάτι τέτοιο με την αγωγιμότητα να διατηρείται σε μια χαμηλή στάθμη.

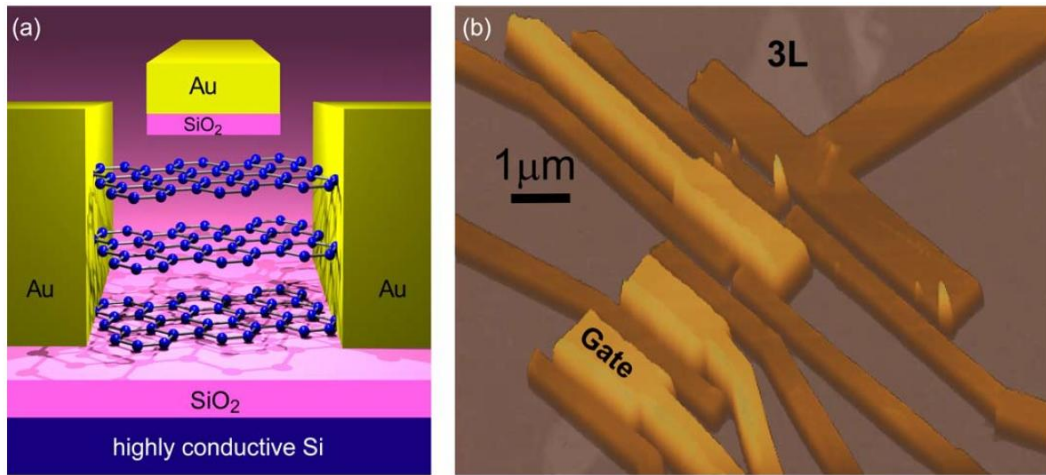


Σχήμα 3.3 Αμφιπολική επίδραση πεδίου σε διάταξη τρανζίστορ Γραφενίου. Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια (κίτρινο) που ακουμπούν στα άκρα του Γραφενίου (μαύρο), είναι η πηγή (source) και ο επαγωγός (drain). Το υπόστρωμα πυριτίου (σκούρο μπλε) που είναι καλυμμένο από οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) (ροζ) δρα ως πύλη (gate). Η θέση του επιπέδου Φερμί ελέγχεται από την τάση που εφαρμόζεται στη πύλη ( $V_g$ ). Η αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) ορίζεται εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ρεύμα ( $I_{\text{bias}}$ ) και μετρώντας την τάση που έχουμε στα άκρα της διάταξης.

Η ιδιότητα της παραπάνω διάταξης που αξιοποιεί το μιας στρώσης Γραφένιο παρουσιάζει αδυναμία απόλυτης διακοπής του ηλεκτρικού ρεύματος στα άκρα της, μην επιτρέποντας τη δημιουργία τρανζίστορ που μπορούν να μεταβούν από την κατάσταση "on" στη κατάσταση "off"

### 3.4 Διατάξεις γραφενίου με δυο ηλεκτροστατικές πύλες.

Στο παραπάνω πρόβλημα δίνεται λύση από διατάξεις με δύο ηλεκτροστατικές πύλες ανάμεσα στις οποίες βρίσκεται γραφένιο μερικών στρώσεων. Οι δύο πύλες επιτρέπουν τον ταυτόχρονο έλεγχο του επιπέδου Φερμί (τύπος φορτίου - πυκνότητα) και του κάθετου ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται πάνω στην επιφάνεια των στρώσεων γραφενίου.



Σχήμα 3.4 α) Σχηματική αναπαράσταση δομής διάταξης επίδρασης πεδίου δυο πυλών σε Γραφένιο τριών στρώσεων. Η κάτω πύλη αποτελείται από ένα υπόστρωμα πυριτίου υψηλής αγωγιμότητας (Si) καλυπτόμενο από μια στρώση οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Η πάνω πύλη έχει σχηματιστεί από οξείδιο του πυριτίου και χρυσό (Au). Το γραφένιο τριών στρώσεων βρίσκεται σε επαφή με τα πλευρικά ηλεκτρόδια χρυσού. β) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διάταξης γραφενίου όπου διακρίνουμε τις άνω πύλες (ανοιχτό καφέ) και τα ηλεκτρόδια (σκούρο καφέ).

Με αυτό το τρόπο είναι δυνατό να δημιουργηθούν ηλεκτρονικές διατάξεις με διαρκώς ρυθμιζόμενα χαρακτηριστικά, καθώς με τον έλεγχο του επίπεδου Φερμί ρυθμίζεται η αγωγιμότητα και ο τύπος (p,n), ενώ με τον έλεγχο του κάθετου ηλεκτρικού πεδίου, ελέγχεται τη δομή των ενεργειακών ζωνών του Γραφενίου.

### 3.5 Μέθοδοι κατασκευής διατάξεων γραφενίου με ηλεκτροστατικές πύλες.

Σε όλες τις μεθόδους κατασκευής αυτών των διατάξεων το κύριο ζητούμενο είναι η ενσωμάτωση υμενίων γραφενίου ανάμεσα σε δυο ηλεκτροστατικές πύλες. Η μία πύλη εκτείνεται σε όλη την επιφάνεια των υλικών γραφενίου ενώ η άλλη μπορεί να καταλαμβάνει πάλι όλη την επιφάνεια ή μόνο ένα μέρος αυτής, επιτρέποντας τον τοπικό έλεγχο φορτίου, οδηγώντας στη δημιουργία p-n ενώσεων.

Για τη δημιουργία των υμενίων γραφενίου εξετάζονται διάφορες μέθοδοι κατασκευής. Κατά την ερευνά των ιδιοτήτων του εγγενούς γραφενίου σε εργαστηριακό επίπεδο, χρησιμοποιείται συνήθως η μηχανική απολέπιση. Όμως αυτή η διαδικασία δεν είναι δυνατό να παράγει με προβλεψιμότητα, αλλά ούτε σε μεγάλη ποσότητα, υλικά γραφενίου με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Γι αυτό το λόγο, αναπτύσσονται μέθοδοι χημικής απολέπισης, επιταξιακής ανάπτυξης με εναπόθεση ατμών, και χημικής μετατροπής από τη δομή του γραφίτη, σε αυτή του γραφενίου, μέσω αναγωγής οξειδίων του γραφίτη.

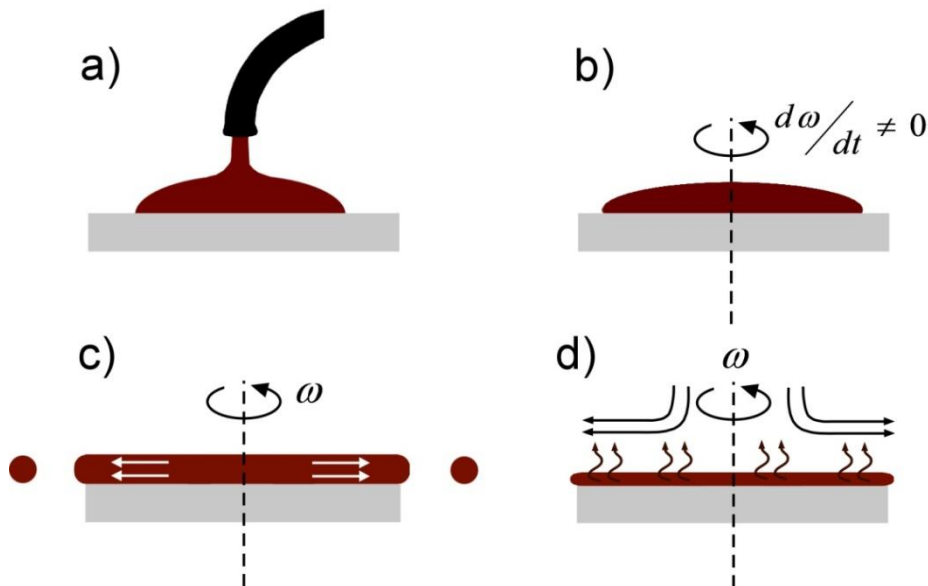
Στη συνέχεια, το γραφένιο μεταφέρεται σε μια λεπτή στρώση οξειδίου του πυριτίου που έχει αναπτυχτεί πάνω σε μια επιφάνεια πυριτίου υψηλής αγωγιμότητας δρώντας ως κάτω πύλη. Οι άνω πύλες δημιουργούνται με εναπόθεση, πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου, κάποιου οξειδίου διηλεκτρικού υλικού και έπειτα ενός μετάλλου που δρα ως το άνω ηλεκτρόδιο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται στον τρόπο κατασκευής των ηλεκτροστατικών πυλών και πιο συγκεκριμένα στα διηλεκτρικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως μονωτές μεταξύ των υλικών γραφενίου και των ηλεκτροδίων που δρουν ως πύλες. Αυτό συμβαίνει καθώς η διαμόρφωση φορέων φορτίου στα υλικά γραφενίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που μπορούμε να εφαρμόσουμε πάνω σε αυτά.

### Εφαρμογής διηλεκτρικών για τη δημιουργία ηλεκτροστατικών πυλών.

Για τη δημιουργία όσο το δυνατόν υψηλότερου ηλεκτρικού πεδίου πάνω σε περιορισμένη επιφάνεια υλικών γραφενίου, απαιτούνται διηλεκτρικά υλικά με πολύ υψηλή διηλεκτρική σταθερά και ταυτόχρονα πολύ μικρό πάχος.

#### 3.5.1 Φυγοκεντρική επίστρωση πολυμεθυλο-μεθακρυλικού (PMMA spin coating)

Ένας απλός τρόπος δημιουργίας μιας λεπτής στρώσης διηλεκτρικής επιφάνειας για τις ανάγκες μιας άνω πύλης, είναι η φυγοκεντρική επίστρωση πολυμεθυλομεθακρυλικού (PMMA) πάχους  $\sim 40\text{nm}$ . Η έκθεση του PMMA σε υψηλή δόση ηλεκτρονίων ( $21\text{mC}/\text{cm}^2$ ) διασύνδεει τα μόρια του, πρακτικά δημιουργώντας ένα δίκτυο μεγαλύτερων μορίων, κάνοντας το ανθεκτικό σε διαλύτες που υπό άλλες συνθήκες θα το αποσύνθεταν.



Σχήμα 3.5 Η φυγοκεντρική επίστρωση (spin coating) χρησιμοποιείται για την ομοιόμορφη εναπόθεση ενός υλικού σε υγρή μορφή πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια. (a) Γίνεται η εναπόθεση της απαιτούμενης ποσότητας του υλικού που θέλουμε να επιστρώσουμε, (b) ακολουθεί η αύξηση του ρυθμού περιστροφής, μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή γωνιακή ταχύτητα της επιφάνειας πάνω στην οποία θέλουμε να γίνει η επίστρωση, (c) φτάνουμε στο σημείο όπου το πλεόνασμα υλικού έχει φύγει κατά τη περιστροφή και έχει μείνει η απαιτούμενη ομοιόμορφη στρώση, τέλος ακολουθεί το στέγνωμα του υλικού για να έρθει σε στερεά κατάσταση d).

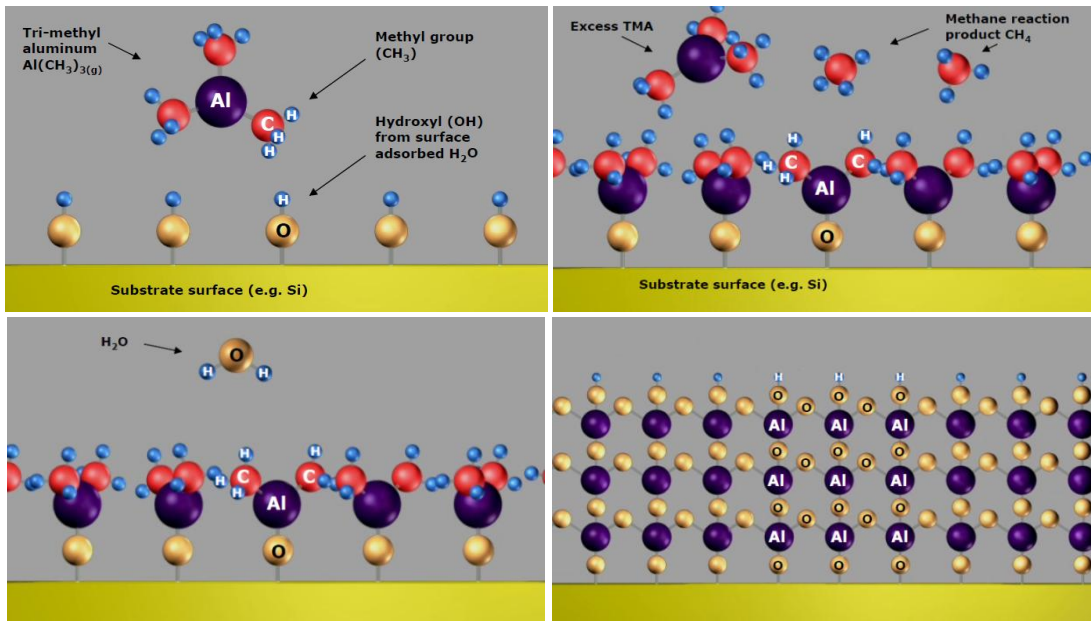
Μετάπειτα, το ηλεκτρόδιο της άνω ηλεκτροστατικής πύλης κατασκευάζεται με μέθοδο λιθογραφίας κατευθυνόμενης δέσμης ηλεκτρονίων, και τοποθετείται πάνω στη στρώση του PMMA. Άνω ηλεκτροστατικές πύλες κατασκευασμένες με αυτή τη τεχνική επέτρεψαν τη συγκέντρωση φορέων φορτίου στο γραφένιο ως  $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$

Για ανώτερη συγκέντρωση φορέων φορτίου και κατά συνέπεια υψηλότερης έντασης ηλεκτρικού πεδίου είναι απαραίτητη η χρήση υλικών με υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά και με μικρότερο πάχος από τα  $\sim 40\text{nm}$  του PMMA.

#### 3.5.2 Εναπόθεση ατομικών στρώσεων (Atomic Layer Deposition)

Ένας τρόπος για να ξεπεραστεί το κάτω όριο πάχους, ( $40\text{nm}$ ) είναι η χρήση κάποιας μεθόδου εναπόθεσης ατομικής στρώσης (Atomic Layer Deposition). Η μέθοδος ALD επιτρέπει την ελεγχόμενη τοποθέτηση μιας στρώσης ατόμων κάθε φορά, για σχεδόν κάθε τύπο οξειδίου διηλεκτρικού, συμπεριλαμβανομένων και μερικών με μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά απ το PMMA και το οξείδιο του πυριτίου.

Η τεχνική της εναπόθεσης ατομικής στρώσης (ALD) απαιτεί την επίστρωση καταλυτικού υλικού πάνω στο γραφένιο, κατάλληλου για την δημιουργία του επιθυμητού διηλεκτρικού. Αν και το γραφένιο δεν νοθεύεται χημικά από αυτή τη διαδικασία, σε μερικές περιπτώσεις οι μοριακές δομές που προσκολλούνται πάνω σε αυτό, εισάγουν παγίδες αποπροσανατολισμένου δυναμικού, όπου εξ αιτίας του τα κινούμενα ηλεκτρόνια στο γραφένιο σκεδάζονται. Γι αυτόν το λόγο, σε διατάξεις γραφενίου άνω πύλης κατασκευασμένης με τη τεχνική ALD, εμφανίζεται η διάχυτη μετακίνηση ηλεκτρονίων σε ακτίνα της τάξης των 100nm. Σε αυτή τη περιοχή, η διάταξη χάνει την ιδιότητα που ανεμπόδιστης μετακίνησης ηλεκτρονίων που χαρακτηρίζει τη δομή του γραφενίου.



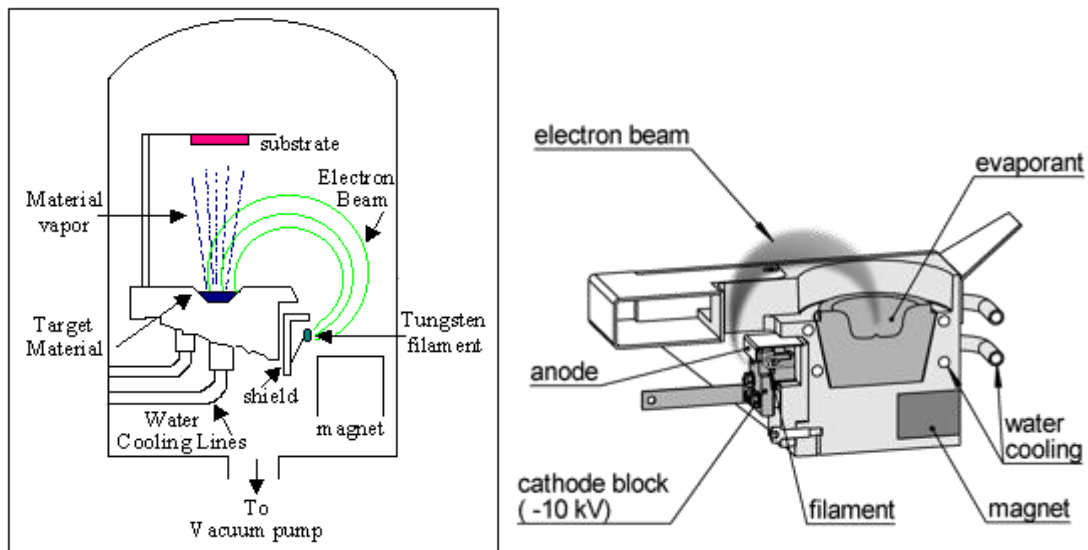
Σχήμα 3.6 Τυπική διαδικασία εναπόθεσης ατομικής στρώσης οξειδίου του αλουμινίου σε πυρίτιο. Αρχικά η επιφάνεια του πυριτίου καλύπτεται με νερό για να δημιουργηθούν υδροξείδια. Έπειτα, εναποτίθεται τριμεθυλαλουμίνιο το οποίο αντιδρά με μόρια νερού και όχι με μόρια ίδιου είδους. Έτσι, μόνο μια στρώση μορίων τριμεθυλαλουμινίου ενώνεται με τα άτομα υδροξειδίου που έχουν τοποθετηθεί αρχικά στην επιφάνεια του πυριτίου. Οι μεθυλικές ομάδες που είναι προσκολλημένες στο αλουμίνιο, ενώνονται με τα άτομα υδρογόνου των υδροξειδίων και των μορίων νερού. Ώς αποτέλεσμα μένει το οξείδιο του αλουμινίου. Αντίστοιχη είναι και η διαδικασία εναπόθεσης ατομικής στρώσης στο γραφένιο, απλά με διαφορετική καταλυτική ουσία.

### 3.5.3 Εξάτμιση με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (Electron Beam Evaporation)

Μια ακόμη μέθοδος, εναλλακτική της ALD, είναι η μέσω κατευθυνόμενης δέσμης ηλεκτρονίων εξάτμιση και εναπόθεση λεπτής (15nm) στρώσης οξειδίου του πυριτίου, πάνω στο γραφένιο, και στη συνέχεια η επί τόπου επίστρωση μετάλλου του άνω ηλεκτροδίου πύλης. Αυτή η διαδικασία θα πρέπει να πραγματοποιηθεί υπό καθεστώς απουσίας αέρα για να επιτευχθούν ικανής ποιότητας αποτελέσματα όσον αφορά τις διηλεκτρικές ιδιότητες του SiO<sub>2</sub> (τάση διάσπασης και ρεύμα διαρροής).

Σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, σε σχέση με τις δυο προηγούμενες μεθόδους που αναφέρθηκαν, είναι η δυνατότητα εφαρμογής υψηλότερης έντασης ηλεκτρικών πεδίων πάνω στο γραφένιο, λόγω του μικρότερου πάχους της στρώσης του διηλεκτρικού. (15nm, έναντι των 20-30nm που επιτυγχάνεται με ALD και 40nm που έχουμε με την επίστρωση

PMMA) Γι αυτό το λόγο σε διατάξεις όπου μελετάται κυρίως η ρυθμισιμότητα του γραφενίου λίγων στρώσεων, όπως η δημιουργία χάσματος ενεργειακών ζωνών στο γραφείο δυο στρώσεων, προτιμάται η εναπόθεση λεπτής στρώσης οξειδίου πυριτίου.



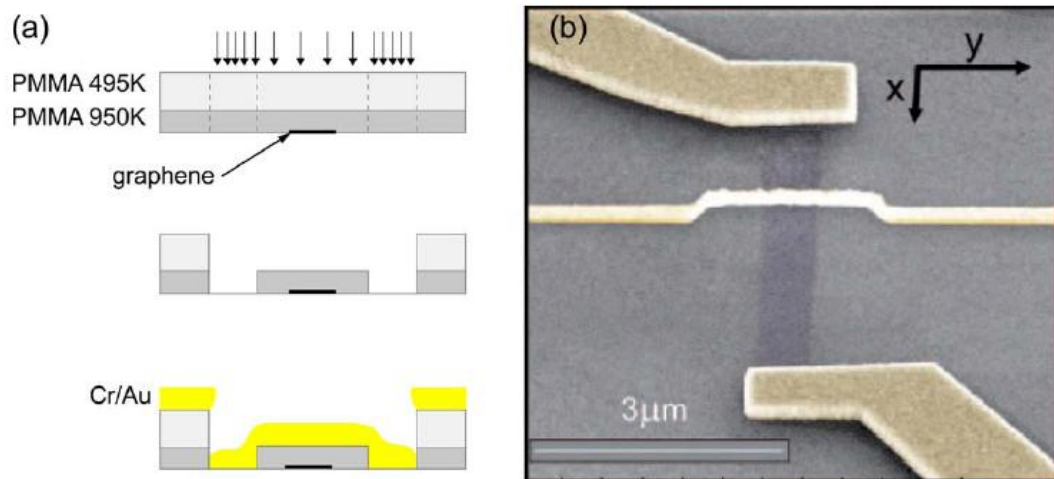
**Σχήμα 3.7 Διαδικασία Electron Beam Evaporation.** Το προς επίστρωση υλικό βομβαρδίζεται από μια ελεγχόμενη δέσμη ηλεκτρονίων και θερμαίνεται τοπικά με αποτέλεσμα την εξαχνωση του. Στη συνέχεια οι ατμοί επικάθονται στο υπόστρωμα που επιθυμούμε να καλύψουμε. Όλη η διαδικασία ολοκληρώνεται σε θάλαμο κενού.

Οι μέθοδοι κατασκευής που περιγράφηκαν ως τώρα δεν επιτρέπουν καμία περαιτέρω επεξεργασία των υλικών γραφενίου μετά την ενσωμάτωσή τους σε δομές όπου υπάρχει άμεση επαφή με τα διηλεκτρικά υλικά των ηλεκτροστατικών πυλών. Αυτό το εμπόδιο παρακάμπτεται με διατάξεις που αξιοποιούν ηλεκτροστατικές επαφές άνω πύλης σε μορφή γέφυρας, όπου πια τον ρόλο του διηλεκτρικού τον παίζει ο αέρας ή το κενό.

### 3.5.4 Ηλεκτροστατικές πύλες τύπου αερογέφυρας (Air-bridge gates).

Όπως συμβαίνει στους υπόλοιπους τρόπους κατασκευής, και σε αυτή τη μέθοδο το γραφένιο μεταφέρεται πάνω σε μια επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου που καλύπτει ένα υπόστρωμα πυριτίου υψηλής αγωγιμότητας και δρα ως η κάτω πύλη. Η άνω όψη καλύπτεται από δυο στρώσεις PMMA με διαφορετικό μοριακό βάρος. Η πρώτη στρώση που έρχεται σε επαφή με το γραφένιο έχει υψηλή αντίσταση στην φωτεινή ακτινοβολία (950K) και η δεύτερη στρώση έχει χαμηλή αντίσταση (495K). Στη συνέχεια συγκεκριμένα τμήματα των στρώσεων PMMA αφαιρούνται μέσω λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλού δυναμικού (10KV), με διαφορετικούς χρόνους έκθεσης κατά μήκος της γεφύρας και στις εδράσεις της, που βρίσκονται πλευρικά της επιφάνειας που καλύπτει το γραφένιο. Ο χρόνος έκθεσης κατά μήκος της γεφύρας είναι οριακά αρκετός έτσι ώστε να επηρεαστεί μόνο το μαλακό PMMA, ενώ στα άκρα της, όπου θα σχηματιστούν οι αγώγιμες επαφές με το γραφένιο, η δόση της δέσμης ηλεκτρονίων είναι αρκετά υψηλότερη έτσι ώστε να αφαιρεθούν και οι δυο στρώσεις PMMA. Στη συνέχεια όλη η επιφάνεια της κατασκευής καλύπτεται με 5nm χρωμίου (Cr) και 250nm Χρυσού (Au). Τέλος με την εφαρμογή διαλύτη αφαιρείται το PMMA μεταξύ του άνω ηλεκτροδίου πύλης και του γραφενίου, αφήνοντας σαν αποτέλεσμα μια γέφυρα μήκους ως και 2μm.





Σχήμα 3.8 a) Τα τρία στάδια κατασκευής αερογέφυρας. b) Αποτύπωση συμβατικών χρωμάτων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μιας νιφάδας γραφενίου με άνω πύλη μορφής αερογέφυρας.

### 3.5.5 Διαφανείς ηλεκτροστατικές πύλες.

Για εφαρμογές όπου χρειάζεται να υπάρχει οπτική πρόσβαση στα υλικά γραφενίου που βρίσκονται πίσω από το ηλεκτρόδιο της άνω πύλης, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι κατασκευής διαφανών άνω ηλεκτροστατικών πυλών. Διαφανή ηλεκτρόδια άνω πυλών κατασκευάζονται με εναπόθεση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  διηλεκτρικού και μιας λεπτής στρώσης Pt πάχους 20nm που είναι ένα διαφανές αγώγιμο υλικό.

Μια ακόμα μέθοδος για την κατασκευή διατάξεων με διαφανείς άνω ηλεκτροστατικές πύλες βασίζεται σε διαφανείς ηλεκτρολύτες στερεής κατάστασης από πολυμερή υλικά (ανόργανα ιόντα διαλύονται μέσα σε οργανικά υλικά). Σε αυτή τη περίπτωση το ηλεκτρολυτικό υλικό καλύπτει τη νιφάδα γραφενίου, με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης να βρίσκεται τοποθετημένο πλευρικά του υλικού γραφενίου. Το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο της πύλης δημιουργεί κινούμενα ιόντα στον ηλεκτρολύτη. Αυτά τα ιόντα οδηγούνται στη επαφή γραφενίου/ηλεκτρολύτη όπου δημιουργούν μια διπλή στρώση ιόντων δρώντας ως πυκνωτής. Η ιονική επίδραση πεδίου στο γραφένιο μέσω στερεών πολυμερών επίσης προσφέρει χωρητικότητα πύλης  $1\text{mF}/\text{cm}^2$ , δυο τάξεων μεγέθους ανώτερη σε σχέση με την αντίστοιχη χωρητικότητα πυλών που δημιουργούνται με οξειδία του πυριτίου ( $\sim 12\text{nF}/\text{cm}^2$ ). Γι αυτό το λόγο οι ιονικές πύλες επιτρέπουν τη συγκέντρωση περισσότερων φορέων φορτίου και δίνουν πρόσβαση σε πολύ υψηλότερης έντασης ηλεκτρικά πεδία σε σχέση με τις βασισμένες σε οξειδία διηλεκτρικά διατάξεις πυλών.

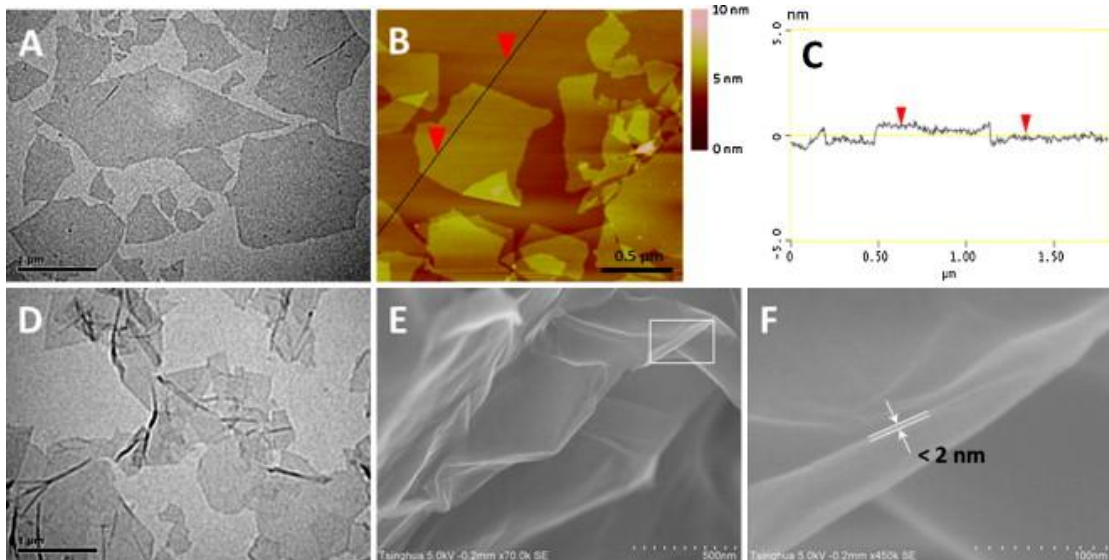
Η υψηλή πυκνότητα φορέων φορτίου που προσφέρει αυτή η μέθοδος ευνοεί την ανάπτυξη εφαρμογών τρανζίστορ γραφενίου χαμηλής τάσης, αλλά επίσης και την περεταίρω παρατήρηση φυσικών φαινομένων που είναι αναμενόμενο να υπάρξουν λόγω της υψηλής πυκνότητας φορτίου. (πχ προσέγγιση της υπεραγωγιμότητας)

### 3.6 Παραγωγή γραφενίου με αναγωγή των οξειδίων του.

#### (Reduced Grapheme Oxide)

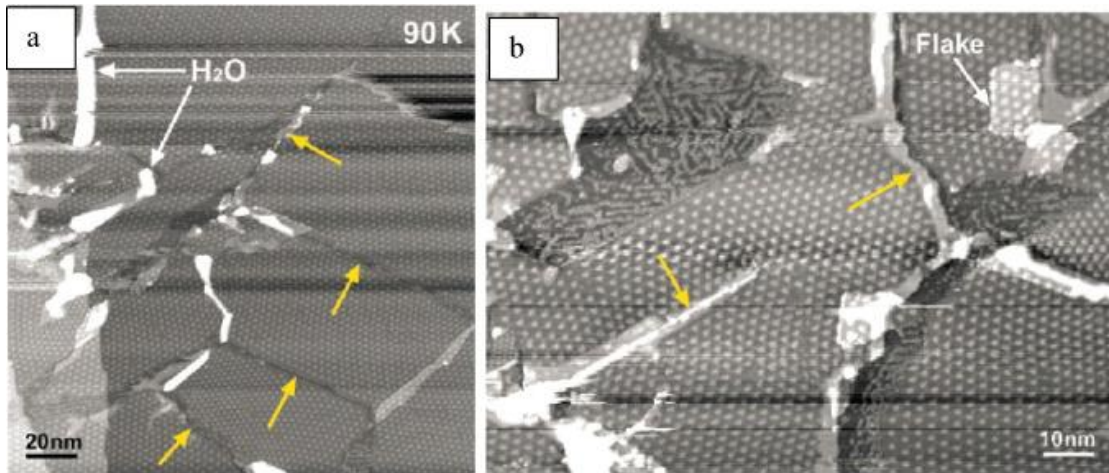
Ο οξειδωμένος γραφίτης εμφανίζει παρόμοια κρυσταλλική δομή με τον γραφίτη, με μόνη ουσιαστική διαφορά την έντονη παρουσία αποσπασμένων ομάδων ατόμων άνθρακα που έχουν ενωθεί με άτομα οξυγόνου. Υπ αυτές τις συνθήκες, αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των στρώσεων ατόμων άνθρακα, ενώ παράλληλα αυτή η δομή γίνεται έντονα υδρόφιλη. Εξ αιτίας αυτών, εμφανίζεται η δυνατότητα απολέπισης των οξειδωμένων στρώσεων στο νερό, υπό την επίδραση δονήσεων με συχνότητα ανώτερη της ακουστικής (ultrasonication). Αν τα οξειδωμένα φύλλα που έχουν αποκολληθεί, αποτελούνται από λίγες ατομικές στρώσεις, αντίστοιχου πλήθους με τα φύλλα γραφενίου, τότε το παραγόμενο υλικό ονομάζεται οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide - εν συντομία GO).

Η κύρια επιθυμητή ιδιότητα του οξειδίου γραφενίου είναι ότι μπορεί να αναχθεί, ως ένα βαθμό, σε φύλλα όμοια με αυτά του γραφενίου, με την αφαίρεση των ατόμων που περιέχουν άτομα οξυγόνου και την επανένωση των αποσπασμένων περιοχών, έτσι ώστε να αναδημιουργηθεί μια ενιαία συζευγμένη δομή. Τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου που έχουν υποστεί αναγωγή (reduction), μπορούν να θεωρηθούν ως χημικά τροποποιημένο γραφένιο ή ανοιγμένο οξείδιο του γραφενίου (Reduced Graphene Oxide - RGO). Όλες οι σχετικές διαδικασίες αναγωγής αποσκοπούν ιδανικά στη παραγωγή λεπτών φύλλων γραφενίου, όμοιων χαρακτηριστικών με το καθαρό γραφένιο που εξάγεται με τη μέθοδο της μηχανικής απολέπισης. Αν και τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη έρευνα σε αυτό το τομέα, η χημική παραγωγή καθαρού γραφενίου δεν έχει επιτευχθεί ακόμα. Οι εναπομένουσες ομάδες ατόμων-ενωμένα με οξυγόνο και οι εξαρμώσεις του ατομικού πλέγματος, δε καθιστούν αποδεκτό τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων φύλλων ως γραφένιο, καθώς τα χαρακτηριστικά τους διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό από αυτό.



Τυπική εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπία (TEM), νιφάδων οξειδίου του γραφενίου (GO). B) Η αντίστοιχη εικόνα από ατομικό μικροσκόπιο (AFM - tapping mode), επίστρωσης νιφάδων GO σε υπόστρωμα πυριτικού άλατος (mica-silicate). C) μέτρηση πάχους νιφάδας γραφενίου (0,353nm), βάσει του B) D) Τυπική εικόνα (TEM) νιφάδων γραφενίου που πρόεκυψαν από τη χημική αναγωγή του GO. F) Υψηλή μεγέθυνση εικόνας (SEM), σε τμήμα του καρέ E), που επικεντρώνεται στην ακμή ενός απορροφητικού φύλλου γραφενίου με ανώτατο πάχος < 2nm.

Μέχρι στιγμής, ταυτόχρονα με τις προσπάθειες αναγωγής οξειδίων του γραφενίου, αναπτύσσονται και άλλες μέθοδοι όπως: η μικρο-μηχανική απολέπιση υψηλής καθαρότητας πυρολυτικού γραφίτη, η επιταξιακή ανάπτυξη (epitaxial growth) και η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition). Αν και αυτές οι διαδικασίες εμφανίζουν τη δυνατότητα δημιουργίας φύλλων γραφενίου με σχετικά καθαρές δομές και ικανοποιητικές ιδιότητες, εμφανίζουν ουσιαστικές δυσκολίες στη παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Αντιθέτως η διαδικασία αναγωγής του γραφενίου, βασίζεται σε οικονομικά αποδοτικές χημικές μεθόδους που μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα, ενώ παράλληλα δεν απαιτείται υψηλής καθαρότητας γραφίτη.



Εικόνες από STM (Scan tunneling microscopy), στρώσεων γραφενίου, δημιουργημένου με χημική εναπόθεση ατμών, μετά από εκτεταμένη έκθεση σε νερό. Το γραφένιο χωρίζεται σε θραύσματα κατά μήκος των εξαρμόσεων (defects), ανοίγοντας κενά ανάμεσα τους. (όπως δείχνουν τα βέλη). Οι λευκές γραμμές αντιστοιχούν στο νερό.

### 3.7 Ηλεκτρικές ιδιότητες του ανοιγμένου οξειδίου γραφενίου.

Η αγωγιμότητα του γραφενίου κατά κύριο λόγο στο μεγάλης έκτασης-ενιαίο κυψελωτό δικτύωμα ατόμων άνθρακα, που προέρχεται από τη κρυσταλλική δομή του ενδογενή γραφίτη. Η χημική τροποποίηση του ανηγμένου οξειδίου γραφενίου, δεν επιτρέπει τη συζευγμένη δομή, δημιουργώντας ανά μικρά διαστήματα ασθενείς ηλεκτρονικούς δεσμούς π τύπου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου αλλά και της ευκινήσιάς τους. Αν και κατά τόπους εμφανίζονται συζευγμένες περιοχές, σε εκτάσεις της τάξης του μικρόμετρου, η αγωγιμότητα περιορίζεται από την απουσία οδών διαφυγής (percolating pathways) μεταξύ των συστάδων ατόμων άνθρακα.

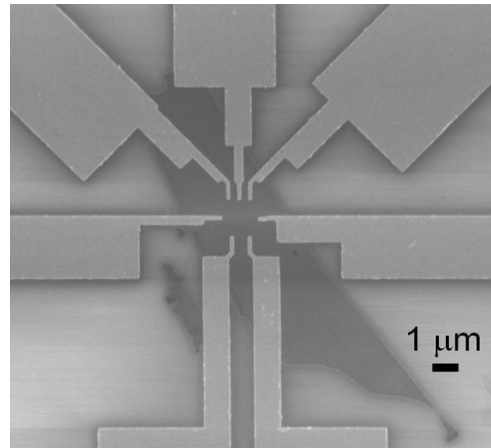
Ως εκ τούτου, μη επεξεργασμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου εμφανίζουν μονωτική συμπεριφορά, με αντίσταση επιφάνειας που ξεπερνά τα  $10^{12}$  Ω/τετράγωνο. Οι ασθενώς συζευγμένες συστάδες ατόμων, και γενικότερα τα ελαττώματα στο κυψελωτό δικτύωμα, δρουν ως πολύ ισχυρά κέντρα σκέδασης, επηρεάζοντας αρνητικά τη προσανατολισμένη μετακίνηση φορέων φορτίου. Γι αυτό το λόγο, για τη βελτίωση της αγωγιμότητας, δεν αρκεί μόνο η αφαίρεση των ατόμων οξυγόνου, αλλά απαιτείται και η επαναφορά του διασυνδεδεμένου πλέγματος ατόμων που χαρακτηρίζει το γραφένιο.



### 3.8 Κριτήρια αποδοτικότητας αναγωγής οξειδίων του γραφενίου

**Οπτικά χαρακτηριστικά:** Καθώς μια αποδοτική διαδικασία αναγωγής, προκαλεί σημαντική βελτίωση της αγωγιμότητας του οξειδίου γραφενίου, η αυξημένη συγκέντρωση και ευκινησία των φορέων φορτίου βελτιώνει την ανακλαση του φωτός, δίνοντας μια μεταλλική όψη, σε σχέση με το αρχικό ακατέργαστο υλικό.

**Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά:** Η αντίστασης επιφανείας για ένα φύλλο μερικών στρώσεων γραφενίου με πάχος ως 3nm, είναι συνήθως  $\sim 400\Omega/\text{sq}$ . Επίσης υπάρχουν αναφορές για αντίσταση επιφανείας 30/sq σε γραφένιο τεσσάρων ατομικών στρώσεων που έχει παραχθεί με τη μέθοδο CVD (χημική εναπόθεση ατμών). Θεωρώντας ότι το πάχος των 4ων ατομικών στρώσεων είναι μικρότερο από 2nm, η ειδική αντίσταση ξεπερνά τα  $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{mm}$ . Καθώς η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου αποσκοπεί στη προσέγγιση των χαρακτηριστικών του εγγενούς γραφενίου, η αγωγιμότητα αποτελεί ένα από τα κυριότερα κριτήρια αξιολόγησης για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Η αντίσταση επιφανείας σε μεμονωμένα φύλλα RGO μπορεί να μετρηθεί με κλασσικές μεθόδους τεσσάρων επαφών, αλλά με τη βοήθεια φωτο - ηλεκτρολιθογραφίας για τη επίτπου δημιουργία μικρο-ηλεκτροδίων. Η αντίσταση επιφανείας που έχει επιτευχθεί μέχρι στιγμής, για μεμονωμένα υμένα RGO, βρίσκεται στη περιοχή των 14kΩ/sq (350 S/cm για πάχος 2nm), ενώ σε διατάξεις μερικών στρώσεων υπάρχουν αναφορές για  $\sim 0,84 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  ( $\sim 10\text{nm}$ ). Μέχρι στιγμής, οι χαμηλότερες τιμές αντιστάσης έχουν επιτευχθεί με συνδυασμό θερμικής ανόπτησης.



Επαφές σε στρώση γραφενίου με εφαρμογή ηλεκτρολιθογραφίας

**Ατομικός λόγος άνθρακα/οξυγόνου:** Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής GO, η μέση αναλογία των ατόμων άνθρακα ως προς το οξυγόνο είναι τυπικά 4:1 - 2:1. Έπειτα της αναγωγής, καθώς αφαιρούνται άτομα οξυγόνου, αυτός ο λόγος μπορεί να φτάσει το 12:1 στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ έχουν αναφερθεί μεμονωμένες περιπτώσεις με τιμές στη περιοχή 200:1. Ο λόγος άνθρακα/οξυγόνου συνήθως μετράται με ανάλυση των δομικών συστατικών που απέμειναν μετά από καύση, αλλά επίσης και με τη βοήθεια φωτο-ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας (XPS).

Επιπρόσθετα στις άνω μεθόδους αξιολόγησης, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές παρατήρησης της διαμόρφωσης του ανηγμένου οξειδίου γραφενίου, όπως: Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (TEM/SEM) και η ατομική μικροσκοπία (AFM). Αυτές οι μέθοδοι εξυπηρετούν στην επόπτευση των μεταβολών στη δομή του GO και το RGO, βοηθώντας στη κατανόηση των μηχανισμών που ευνοούν την διαδικασία αναγωγής. Δε μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν εύκολα για τον αντικειμενικό χαρακτηρισμό δειγμάτων, όπως συμβαίνει με τις τρεις προαναφερθείσες μεθόδους.

### 3.9 Νανοσύνθετα υλικά γραφενίου - πολυμερούς.

Ως νανοσύνθετο, ορίζεται το υλικό που προέρχεται από συνδυασμό δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών στερεάς κατάστασης, όπως μεταλλικά κεραμικά ή πολυμερή, όπου ένα από αυτά έχει τουλάχιστον μία διάσταση μικρότερη των 100nm. Τα περισσότερα συνθετικά υλικά αποτελούνται από δύο διαφορετικής ατομικής δομής υλικά, που αποτελούν δυο διαφορετικές φάσεις της συνολικής δομής του υλικού. Μία από αυτές τις δυο φάσεις αναλαμβάνει το ρόλο της μήτρας, καθώς περιβάλλει την άλλη φάση, που αποτελεί το διάσπαρτο υλικό.

Η συμπεριφορά του νανοσύνθετου υλικού, ορίζεται από έναν συνδυασμό ιδιοτήτων των διαφορετικών φάσεων που το αποτελούν, βάσει της ποσοτικής αναλογίας μεταξύ τους, και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της διεσπαρμένης φάσης. Ο συνδυασμός νανοϋλικών με πολυμερή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όχι μόνο για τη βελτίωση μηχανικών χαρακτηριστικών, αλλά και στην εισαγωγή νέων ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που βασίζονται στη ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο δομικών φάσεων. Ανάλογα με τη φύση των υλικών που αποτελούν τις διαφορετικές φάσεις του νανοσύνθετου, και τη μέθοδο παρασκευής, μπορούν να εμφανιστούν σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες.

Οι συνθέσεις αγώγιμων πολυμερών με γραφίτη, νανοσωλήνες άνθρακα, μέταλλα και οξειδία του μετάλλου, ερευνώνται έντονα με σκοπό την επίτευξη επιθυμητών συνδυασμών ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων. Όταν αγώγιμα πολυμερή συνδυάζονται με υλικά βασιζόμενα στον άνθρακα, όπως το γραφένιο, εμφανίζονται καλές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, σε μεγάλη κλίμακα διάστασης.

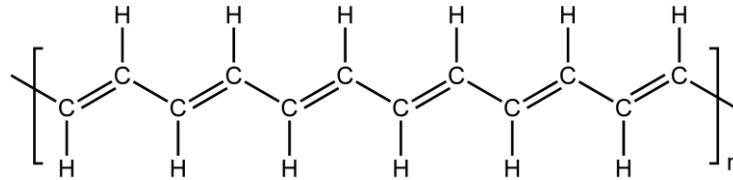
#### 3.9.1 Αγωγή πολυμερή

Σε αντίθεση με τα παραδοσιακά γνωστά μονωτικά πολυμερή, τα αγώγιμα ή συζυγή πολυμερή (conjugated polymers) εμφανίζουν αγωγιμότητα, με χαρακτηριστικά είτε ημιμετάλλου, είτε ημιαγωγού.

Τα πολυμερή εμφανίζουν τη τυπική ενεργειακή κατανομή ηλεκτρονίων ενός μονωτή, με τη ζώνη σθένους πλήρως κατειλημμένη και τη ζώνη αγωγιμότητας κενή, διατηρώντας μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Αυτό εξηγείται από την ίδια τη φύση των πολυμερών, αφού όλα τα ηλεκτρόνια είναι δεσμευμένα μεταξύ των ατόμων για τη σύνθεση μακρομορίων. Υπ' αυτές τις συνθήκες, για τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους, στη ζώνη αγωγιμότητας, απαιτείται η εφαρμογή πολύ υψηλής τάσης και υψηλών θερμοκρασιών.

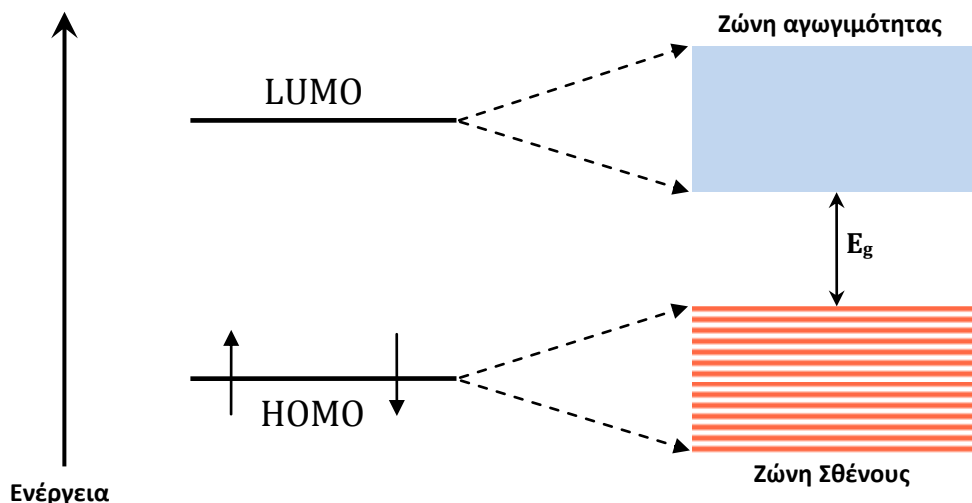
Όμως η αγωγιμότητα στα συζυγή πολυμερή δεν βασίζεται στην ελεύθερη μετακίνηση ηλεκτρονίων, όπως συμβαίνει στα μέταλλα, αλλά ούτε και στη διέγερση λόγω θερμότητας, όπως συμβαίνει στους ενδογενείς ημιαγωγούς. Ο μηχανισμός που επιτρέπει την αγωγιμότητα στα συζυγή πολυμερή βασίζεται στη μεταπήδηση ηλεκτρονίων από μακρομόριο σε μακρομόριο. Πιο συγκεκριμένα, στη συζευγμένη μοριακή δομή που παρουσιάζεται όταν τα άτομα των πολυμερών συνδέονται με εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς. Εξ αιτίας αυτής της δομής, εκδηλώνεται το συζυγιακό φαινόμενο, που περιγράφει την συμπεριφορά των μη εντοπισμένων διπλών δεσμών.

Το ηλεκτρονικό "νέφος" των μη εντοπισμένων διπλών δεσμών μετατοπίζεται, με αποτέλεσμα μεταξύ των ατόμων άνθρακα να επικρατεί μια ενδιάμεση κατάσταση μονού και διπλού δεσμού. Με την εισαγωγή κατάλληλης πρόσμειξης, μπορεί να προκληθεί μετατόπιση των ατόμων άνθρακα στα μακρομόρια, με αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους. Όταν η συγκέντρωση πρόσμειξης φτάσει σε αρκετά υψηλά επίπεδα, εμφανίζεται επικάλυψη μεταξύ των μακρομορίων, επιτρέποντας την ανταλλαγή ηλεκτρονίων.



**Τυπικό παράδειγμα συζευγμένης δομής (Πολυακετυλένιο)**

Συζυγή πολυμερή που δεν έχουν δεχτεί κάποια πρόσμειξη, εμφανίζουν συμπεριφορά ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό διάκενο ( $>2\text{eV}$ ). Εξ αιτίας αυτού, μη νοθευμένα συζυγή πολυμερή όπως οι πολυθειοφένες και τα πολυακετυλένια εμφανίζουν μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξης των  $10^{-10}$  ως  $10^{-8}$  S/cm. Ο συνηθέστερος μηχανισμός πρόσμειξης, που δίνει στα συζυγή πολυμερή τον χαρακτήρα του οργανικού ημιαγωγού αγωγού, είναι η οξείδωση, προσδίδοντας χαρακτήρα p-τύπου. Αντίστοιχα, με τη διαδικασία της αναγωγής, επιτυγχάνεται η n-τύπου συμπεριφορά. Η απουσία μικροσκοπικής ομοιογένειας σημαίνει ότι το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών είναι ακατάλληλο για τη περιγραφή της αγωγιμότητας στα αγώγιμα πολυμερή. Ως άμεση αντιστοιχία στο μοντέλο ενεργειακών ζωνών, η συμπεριφορά των φορέων φορτίου στα πολυμερή περιγράφεται συμφώνα με τις επιτρεπόμενες μοριακές τροχιές των ηλεκτρονίων. Αν και τα μακρομόρια έχουν πολλές μοριακές τροχιές ηλεκτρονίων, απαιτείται να ληφθούν υπ όψιν μόνο η ανώτερη κατειλημμένη μοριακή τροχία (HOMO) και η κατώτερη κενή μοριακή τροχιά (LUMO)



Αντιστοίχιση του μοντέλου ενεργειακών ζωνών ημιαγωγού (αριστερα), με αυτό της κατώτερης κενής και ανώτερης κατειλημμένης μοριακής τροχιάς (δεξια). LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbit, HOMO: Highest Occupied Molecular Orbit

### 3.9.2 Νανοςύνθετο πολυμερούς (P3HT) & ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO)

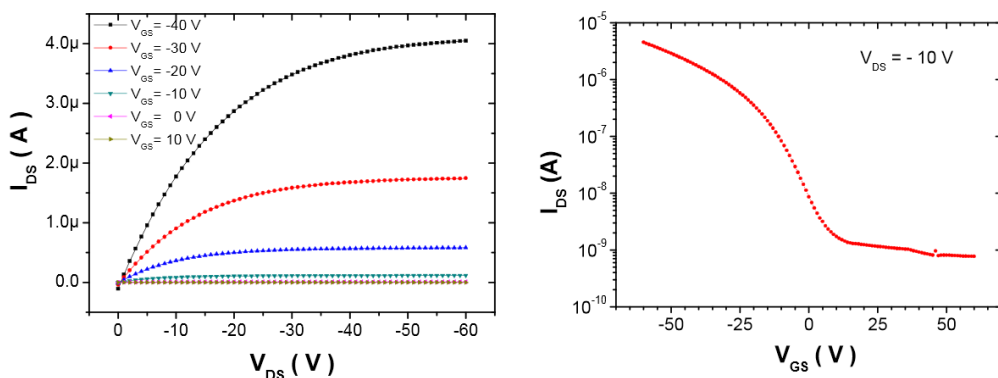
Η πολυθειοφένη (Poly(3-hexylthiophene) ή P3HT, είναι ένα πολυμερές με συζευγμένη μοριακή δομή, που χρησιμοποιείται συχνά ως συστατικό στη κατασκευή οργανικών τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET). Τυπικά χρησιμοποιείται ως p-τύπου ημιαγωγός, καθώς επιδέχεται συνήθως νόθευση μέσω οξειδωσης. Εδώ και πάνω από 20 χρόνια έχει δοκιμαστεί η νόθευση με άτομα ιωδίου (I) και βρομίου (Br), προσφέροντας ικανοποιητικές τιμές αγωγιμότητας αλλά χωρίς σταθερότητα στην απόδοση της διάταξης, καθώς οι προσμείξεις σταδιακά εξατμίζονται. Σταθερή συμπεριφορά έχει επιτευχθεί με τη χρήση οργανικών οξέων, όπως το σουλφονικό οξύ, αλλά για χαμηλές τιμές αγωγιμότητας. Επίσης, η πολυθειοφένη (P3HT) διαλυμένη σε τολουόλιο μπορεί να επιδεχθεί πρόσμειξη από διαλύματα εξαένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου, διαλυμένα σε ακετονιτρίλιο, πετυχαίνοντας αγωγιμότητες στη περιοχή του 1S/cm. Με τη πάροδο των ετών, έχουν μελετηθεί διάφορες μέθοδοι νόθευσης της πολυθειοφένης με αποτέλεσμα να είναι πια συχνά εφικτές αγωγιμότητες  $\sim 5$  S/cm.

Τα τελευταία χρόνια, ερευνάται η δημιουργία νανοςύνθετου υλικού που βασίζεται στη σύνθεση πολυθειοφενής (P3HT) και ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO), με σκοπό το τελικό υλικό να εμφανίζει μια ρεαλιστική λύση διασύνδεσης των αποσπασμένων νιφάδων γραφενίου, και ταυτόχρονα να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά των ηλεκτρονικών διατάξεων που βασίζονται στον οργανικό ημιαγωγό. Η βελτίωση εγγυείται στην αύξηση της ευκινησίας φορέων φορτίου που προσδίδουν τα στοιχεία γραφενίου, κάτι που υπόσχεται τη δημιουργία τρανζίστορ FET με ταχύτερη απόκριση.



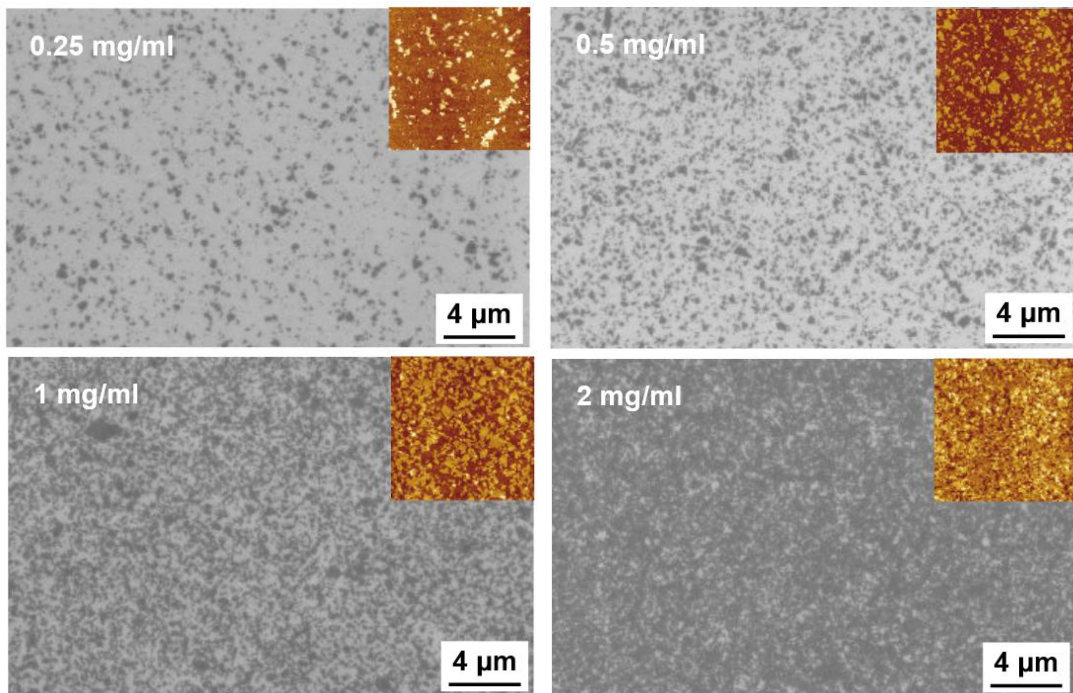
<Sheet size>  $\sim 300$  nm  $L = 60$   $\mu$ m  $W/L = 200$

23% RGO coverage (conc = 0.5 mg/ml) + P3HT spin coating

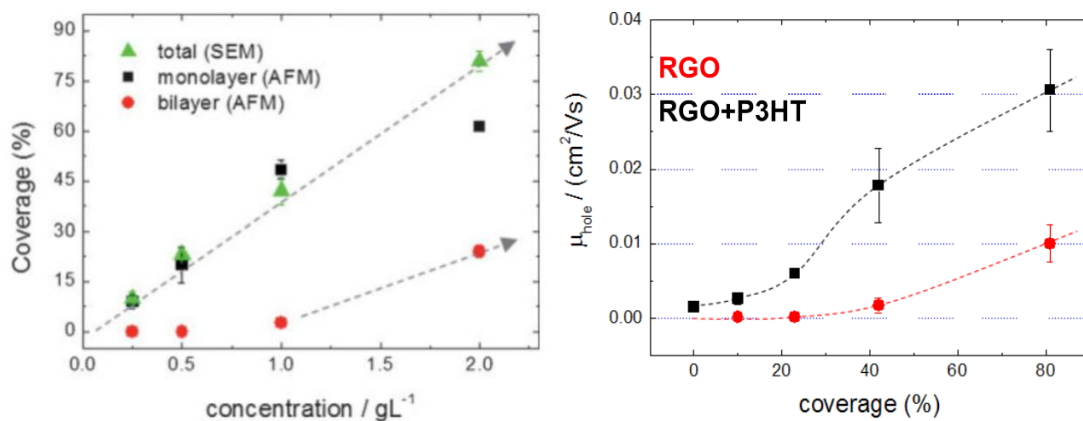


Συμβολικό σχήμα διάταξης τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. (S: πηγή, Gate: Πύλη, D: Απαγωγός). Για λόγους ευκρίνειας παρουσιάζονται δυσανάλογα, στο άνω αριστερά σχήμα, οι αποσπασμένες νιφάδες γραφενίου, ενώ στο δεξί σχήμα φαίνεται η εφαρμογή επίστρωσης P3HT ως οργανικός ημιαγωγός. Τα διαγράμματα IV που παρουσιάζονται αφορούν τη χαρακτηριστική συμπεριφορά πειραματικής διάταξης, όπως αυτή παρουσιάστηκε σε σχετική δημοσίευση. (αναφορά. 39)

Για την διερεύνηση της επίδρασης νανοδομής, δοκιμάζονται διάφορα ποσοστά κάλυψης του δοκιμίου με ανοιγμένα οξειδία του γραφενίου. Το ποσοστό κάλυψης είναι άμεσα συνδεδεμένο με τη πυκνότητα του διαλύματος που περιέχει το RGO.



Εικόνες από ηλεκτρονικό / ατομικό μικροσκόπιο (SEM - AFM) όπου φαίνεται η κάλυψη με νιφάδες ανηγμένου οξειδίου γραφενίου, σχετικά με τη συγκέντρωση της μάζας του κατ όγκο διαλύματος.



Στο διάγραμμα δεξιά, φαίνεται μια γραμμική προσέγγιση του ποσοστού κάλυψης με τη συγκέντρωση του διαλύματος RGO. Αριστερά φαίνεται η ευκινησία που αντιστοιχεί για δείγμα σκέτου RGO και συνδυασμού P3HT ανάλογα με το ποσοστό κάλυψης του RGO.

Σημειώνεται η ραγδαία μεταβολή στην ευκινησία των φορέων φορτίου που παρατηρείται στο νανοςύνθετο P3HT-RGO, και εμφανίζεται στο κατώφλι διάχυσης ηλεκτρικών φορέων (percolation threshold) του RGO με ποσοστό κάλυψης 42%. Ο όρος percolation (επί λέξει: διήθηση) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την μετακίνηση φορέων φορτίου σε ένα υλικό που δε χαρακτηρίζεται ως ένα ενιαίο αγώγιμο τμήμα στο σύνολο της δομής του. Εξ αιτίας αυτού, οι φορείς μετακινούνται μέσω περιορισμένων οδύσεων (percolation pathways) που σχηματίζονται λόγω διασυνδέσεων μικροσκοπικών αγώγιμων τμημάτων στη δομή του υλικού. Η μετακίνηση των φορτίων μπορεί να οφείλεται στη παραδοσιακή αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων, ή σε φαινόμενα βαλλιστικής μετακίνησης (tunneling) σε περίπτωση που μεταξύ δυο αγώγιμων τμημάτων υπάρχει αρκετά λεπτό φράγμα δυναμικού.



## 4 Ηλεκτρικές μετρήσεις επιστρώσεων P3HT - RGO

### 4.1 Εξοικείωση με τον εξοπλισμό (Ecopia HMS 3000)

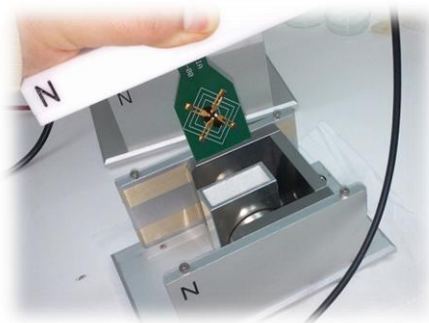
#### 4.1.1 Χρήσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά

Το HMS 3000 αποτελεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα μετρήσεων αγωγιμότητας, συγκέντρωσης και ευκινησίας φορέων φορτίου, με εξειδίκευση στον χαρακτηρισμό ημιαγωγών. Παρά τον εξειδικευμένο χαρακτήρα αυτού του συστήματος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό διάφορων αγώγιμων υλικών, με εξαίρεση τα υλικά που βασίζουν την αγωγιμότητα σε ιόντα (πχ ηλεκτρολύτες στερεάς μορφής).

Σημαντικά τεχνικά χαρακτηριστικά που πρέπει να γνωρίζει ο χρήστης:

- Εύρος μέτρησης ειδικής αντίστασης  $10^{-4}$ - $10^7 \Omega/\text{cm}$
- Εύρος πηγής ρεύματος για το χαρακτηρισμό του δείγματος: 1nA-20mA
- Δυνατότητα μέτρησης τάσης Hall από 1μV ως 2000mV
- Ένταση μαγνητικού πεδίου μόνιμων μαγνητών για τις μετρήσεις Hall: 0.55 , 1Tesla.
- Εύρος μέτρησης ευκινησίας φορέων:  $1\sim 10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
- Εύρος μέτρησης πυκνότητας φορέων:  $10^7\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
- Μέγιστες διαστάσεις δείγματος 20\*20mm και 6\*6mm ανάλογα τη βάση στήριξης.

Για την αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος, θα πρέπει ο χρήστης να γνωρίζει την αναμενόμενη τάξη μεγέθους αγωγιμότητας του δείγματος που πρόκειται να μετρήσει. Σε δοκίμια πολύ υψηλής ειδικής αντίστασης, είναι απαραίτητο να επιλέγονται πολύ χαμηλές εντάσεις ρεύματος, καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο εξάντλησης του άνω ορίου τάσης τροφοδοσίας του δοκιμίου. Σε αυτή τη περίπτωση το σύστημα θεωρεί ότι υπάρχει κάποια αποτυχημένη επαφή στην επιφάνεια του δοκιμίου, και διακόπτει τη διαδικασία μέτρησης.



#### 4.1.2 Παραμετροποίηση και κατανόηση αποτελεσμάτων

Το συγκεκριμένο σύστημα χαρακτηρισμού, καθώς αξιοποιεί τη τεχνική του Van Der Pauw για την εξαγωγή αποτελεσμάτων, δεν εμφανίζει ιδιαίτερες απαιτήσεις παραμετροποίησης από το χρήστη. Αρκεί μόνο ο καθορισμός ρεύματος δοκιμής, ο ορισμός της έντασης μαγνητικού πεδίου, σύμφωνα με τους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται, και ο ορισμός του πάχους δείγματος. Επίσης δίνονται δυο επιλογές θερμοκρασίας, μεταξύ αυτής του περιβάλλοντος (~300K), και των 77K σε περίπτωση ψύξης του δείγματος με υγρό άζωτο.

Εδώ βλέπουμε το περιβάλλον παραμετροποίησης και αποτελεσμάτων:

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Bulk concentration =	0.000E+0	[ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration =	0.000E+0	[ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility =	0.000E+0	[ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity =	0.000E+0	[ 1/Ω cm ]
Resistivity =	0.000E+0	[ Ω cm ]	Average Hall Coefficient =	0.000E+0	[ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient =	0.000E+0	[ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient =	0.000E+0	[ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance =	0.000E+0	[ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal =	0.000E+0	

INPUT VALUE					
DATE	USER NAME				
01-2-2013	Daskalopoulos				
SAMPLE NAME	COM PORT	TEMP			
sample	COM1	300K			
I =	1.00	mA	DELAY =	0.100	[ S ]
D =	0.100	[ um ]	B =	0.550	[ T ]
Measurement Number =	1000	[ Times ]			

Σε αυτό το τμήμα του παραθύρου εισάγονται οι παράμετροι μέτρησης. Τα πεδία DATE - USERNAME - SAMPLE NAME και Measurement Number, δεν αποτελούν απαραίτητα δεδομένα για τη μέτρηση. Η χρησιμότητα τους φαίνεται μόνο κατά την ανάκληση παλαιότερων αποθηκευμένων μετρήσεων. Συνιστάται η χρήση συντόμων λέξεων για την απροβλημάτιστη ανάκτηση των πληροφοριών, μέσω του προγράμματος, από το αποθηκευμένο αρχείο.

Στα πεδία I , D , B , ορίζονται : Το ρέμα δοκιμής, το πάχος του δείγματος, και η ένταση του μαγνητικού πεδίου. Η επιλογή TEMP αλλάζει από τους 300K στους 77K, μόνο στη περίπτωση χρήσης υγρού αζώτου κατά τη μέτρηση. Στο πεδίο DELAY ορίζεται η καθυστέρηση έναρξης της μέτρησης από την εντολή του χρηστή (συνήθως μη σημαντικό).

Για τις ανάγκες παρουσίασης τυπικών αποτελεσμάτων, παρατίθεται η μέτρηση του δείγματος ITO που συνόδευε το σύστημα ως σημείο αναφοράς για την βαθμονόμηση του.

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 02-13-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: ITO\_ref    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 1.00 mA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-6.163	-2.746	-3.490	-3.461	-3.521
6.011	2.596	3.340	3.308	3.368
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-6.162	-2.750	-3.491	-3.521	-3.461
6.010	2.592	3.340	3.368	3.307

### RESULT

**2** Bulk concentration = 1.140E+21 [ / cm<sup>3</sup> ]    Sheet Concentration = 1.140E+16 [ / cm<sup>2</sup> ]

Mobility = 2.920E+1 [ cm<sup>2</sup> / Vs ]    Conductivity = 5.332E+3 [ 1/Ω cm ]

Resistivity = 1.876E-4 [ Ω cm ]    Average Hall Coefficient = 5.477E-3 [ cm<sup>3</sup> / C ]

A-C Cross Hall Coefficient = 5.455E-3 [ cm<sup>3</sup> / C ]    B-D Cross Hall Coefficient = 5.500E-3 [ cm<sup>3</sup> / C ]

Magneto-Resistance = 3.012E-2 [ Ω ]    Ratio of Vertical / Horizontal = 4.388E-1

OPERATING DESCRIPTION: The calculation is completed.

PROGRESS [%]:

[Go To IV CURVE](#)

COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CALCUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

Η περιοχή 1 παρουσιάζει αυτούσιες τις μετρούμενες τιμές, στα τέσσερα σημεία (ABCD) όπως έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 2.2.3. Παρατηρείται ότι για κάθε ζευγάρι επαφών, η μέτρηση πραγματοποιείται και για αντίθετες φορές ρευμάτων, κάτι που μπορεί να φανεί χρήσιμο στη περίπτωση αναγνώρισης επαφών με φράγμα δυναμικού. Στο παράδειγμα που παρατίθεται, δε παρατηρούμε σημαντικές αποκλίσεις, πχ [AB( $\vec{I}$ )] -6,163mV , AB( $\vec{I}$ ) 6011mV] Στη περιοχή 2 εμφανίζονται τα αποτελέσματα υπολογισμών που εξάγονται βάσει των παραμέτρων που έχουν τεθεί (ρέμα, μαγνητικό πεδίο, πάχος δείγματος). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμοί μπορούν να επαναληφθούν πατώντας το κουμπί CALCUL. Εκ των υστέρων είναι αποδεκτό να επαναληφτούν οι υπολογισμοί για διαφορετικό πάχος δείγματος, αλλά όχι για διαφορετικό ρέμα ή / και μαγνητικό πεδίο καθώς δεν θα ανταποκρίνονται στις πραγματικές τιμές που εφαρμόστηκαν κατά τη μέτρηση.

Σε αυτό το σημείο, είναι η κατάλληλη στιγμή για μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της μέτρησης, με τα αντίστοιχα δεδομένα από το δελτίο αναφοράς του κατασκευαστή.

### INPUT VALUE

DATE: 05-06-2010    USER NAME: SIMITZI-K.THEODORISI

SAMPLE NAME: ITO    COM PORT: COM3    TEMP: 300K

I = 1.00 mA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-6.178	-2.751	-3.494	-3.526	-3.460
6.051	2.623	3.364	3.397	3.333
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-6.178	-2.752	-3.492	-3.458	-3.524
6.051	2.619	3.366	3.335	3.399

### RESULT

Bulk concentration = -1.050E+21 [ / cm<sup>3</sup> ]    Sheet Concentration = -1.050E+16 [ / cm<sup>2</sup> ]

Mobility = 3.152E+1 [ cm<sup>2</sup> / Vs ]    Conductivity = 5.305E+3 [ 1/Ω cm ]

Resistivity = 1.885E-4 [ Ω cm ]    Average Hall Coefficient = -5.943E-3 [ cm<sup>3</sup> / C ]

A-C Cross Hall Coefficient = -5.959E-3 [ cm<sup>3</sup> / C ]    B-D Cross Hall Coefficient = -5.927E-3 [ cm<sup>3</sup> / C ]

Magneto-Resistance = 3.269E-2 [ Ω ]    Ratio of Vertical / Horizontal = 4.393E-1

ECOPIA Corporation

*Y. K. Park / G. T. Lee / Co-Principal Investigator*



Εξετάζοντας αναλυτικότερα τη καρτέλα των αποτελεσμάτων:

RESULT			
Bulk concentration =	-2.038E+20 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration =	-1.019E+16 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility =	3.273E+1 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity =	1.069E+3 [ 1/Ω cm ]
Resistivity =	9.358E-4 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient =	-3.062E-2 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient =	-3.082E-2 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient =	-3.043E-2 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance =	3.369E-2 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal =	4.394E-1

**Bulk concentration:** Η συγκέντρωση φορέων φορτίου ανά μονάδα όγκου. Η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι ο φορέας πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια, ενώ αν αυτή ήταν θετική, ο φορέας πλειονότητας θα αποτελούταν από οπές. Για τον σωστό υπολογισμό αυτού του χαρακτηριστικού, θα πρέπει να έχει οριστεί με ακρίβεια το πάχος του υλικού (παράμετρος D) Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος υπολογισμός μπορεί να επαναληφτεί και εκ των υστέρων της μέτρησης, ορίζοντας τη σωστή τιμή πάχους, και πατώντας το κουμπί CALCUL.

**Sheet Concentration:** Η συγκέντρωση φορέων φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας. Αυτή η τιμή εξάγεται άμεσα από τα αποτελέσματα της μέτρησης. Εν συνεχεία είναι εύκολο να υπολογιστεί η συγκέντρωση φορέων ανά μονάδα όγκου, διαιρώντας αυτή τη τιμή με το πάχος του μετρούμενου δείγματος. (πάντα λαμβάνοντας υπ όψιν τη διαφορά στις μονάδες μέτρησης). Ισχύει επίσης ότι το αρνητικό πρόσημο είναι ένδειξη αρνητικού φορέα πλειονότητας (ηλεκτρόνια).

**Mobility:** Η ευκινησία φορέων φορτίου. Υπολογίζεται βάσει της συγκέντρωσης φορέων φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας και της αγωγιμότητας. (Δεν εξαρτάται απ τη παράμετρο D)

**Conductivity:** Η αγωγιμότητα. Υπολογίζεται βάσει της αγωγιμότητας επιφάνειας, σύμφωνα με τη μέθοδο του Van der Pauw, και του πάχους που έχει οριστεί στη παράμετρο D. Αν η παράμετρος D δεν είναι αξιόπιστη, είναι εύκολο να ανακτήσει κανείς τη τιμή της επιφανειακής αγωγιμότητας που μετρήθηκε, πολλαπλασιάζοντας την υπολογιζόμενη αγωγιμότητα με το πάχος που ορίστηκε στη παράμετρο D.

**Resistivity:** Η ειδική αντίσταση. Εξ ορισμού αποτελεί το αντίστροφο μέγεθος της αγωγιμότητας. Η αντίσταση επιφάνειας (Rs) μπορεί να ανακτηθεί, διαιρώντας την ειδική αντίσταση με το πάχος που ορίστηκε στη παράμετρο D.

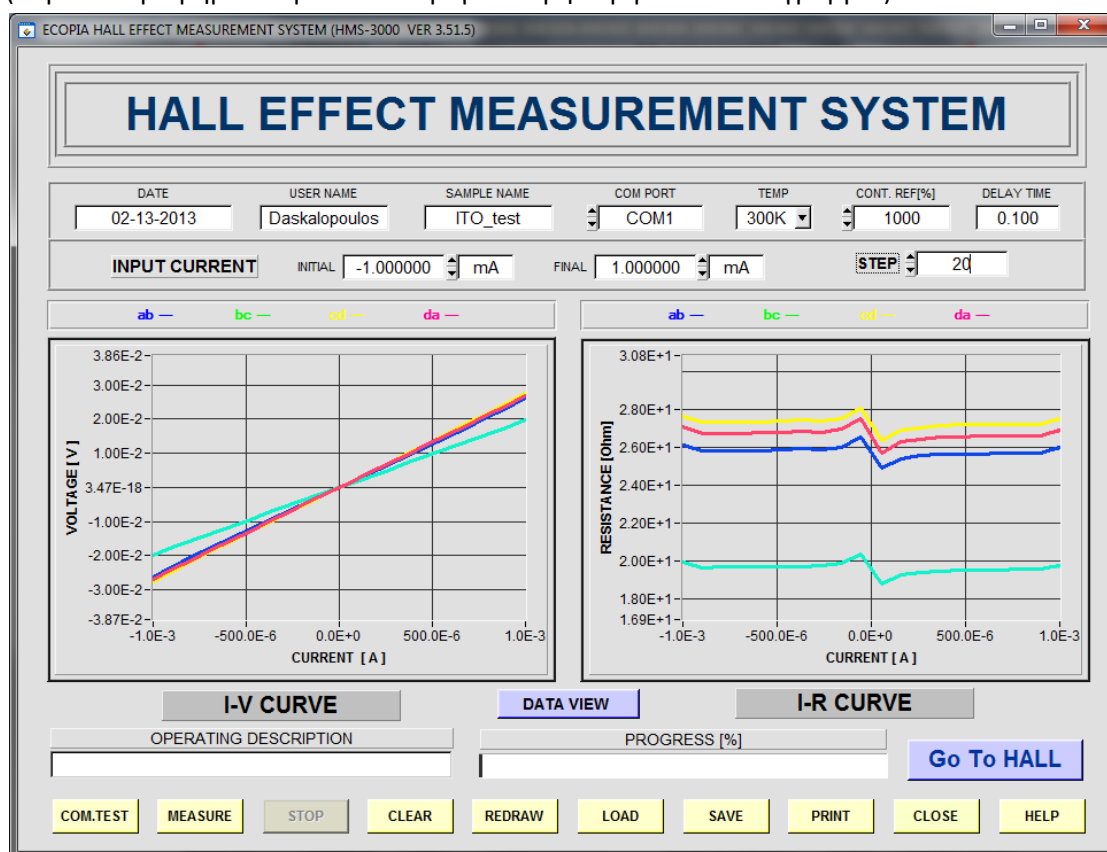
**AC cross Hall coefficient και BD cross Hall coefficient.** Ο παράγοντας Hall όπως αυτός υπολογίστηκε στη τη θεωρία των κεφαλαίων 2.1.8 και 2.2.3, στις διαγώνιες επαφές AC, BD. Η έντονη διαφορά μεταξύ αυτών των δυο τιμών δηλώνει την ανισόρροπη ωμική η/και μαγνητική συμπεριφορά υλικού. Η ασυμμετρία στη τοποθέτηση των επαφών ή της γεωμετρίας του δείγματος, εξαλείφεται κατά την διεξαγωγή της μέτρησης για αντίθετη φοράς μαγνητικά πεδία.

**Average Hall coefficient:** Ο μέσος όρος των παραγόντων Hall που υπολογίστηκαν στις επαφές AC και BD.

**Magneto-resistance:** Αναφέρεται στη μεταβολή της αντίστασης του υλικού, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, όπως αναφέρθηκε στο κεφαλαίο 2.1.10

**Ratio of Vertical / Horizontal:** Αποτελεί ένδειξη ασυμμετρίας μεταξύ των δυο διαστάσεων της επιφάνειας του αγώγιμου υλικού και υπολογίζεται βάσει των τάσεων που μετρώνται στα οριζόντια (AB,CD) και τα κάθετα (BC,DA) ζευγάρια επαφών. Για μια καθαρά ισόπλευρη τετραγωνική περιοχή ωμικού υλικού, αυτός ο λόγος θα είναι ίσος με τη μονάδα. Αν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος δε συμπίπτουν με αυτή τη μέτρηση, τότε αποτελεί ένδειξη κακών επαφών ή/και ανομοιομορφίας στο πάχος του αγώγιμου υλικού, ή μπορεί να στη γενικότερη ανισόρροπη ωμική συμπεριφορά ενός υλικού. Στη περίπτωση ενός υλικού με σταθερό πάχος, ισότροπα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, και κατάλληλα τοποθετημένες επαφές, ο συγκεκριμένος λόγος συνεισφέρει στην ακρίβεια υπολογισμού αγωγιμότητας του δείγματος, εισάγοντας τον κατάλληλο συντελεστή διόρθωσης (σχ 2.18 σελ 33). Κατ αυτό το τρόπο, δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού αγωγιμότητας για δείγματα που αποκλίνουν από τη τετράγωνη μορφή.

Επίσης δίνεται η δυνατότητα παρακολούθησης της IV συμπεριφοράς του δείγματος, και των επαφών. Πατώντας το κουμπί: Go To I/V CURVE εμφανίζεται το κάτω παράθυρο. Πριν την έναρξη της μέτρησης θα πρέπει να οριστεί το αρχικό και το τελικό ρέμα (INPUT CURRENT INITIAL - FINAL), αλλά και τα ενδιάμεσα βήματα που θα παρθούν (STEP). (Περισσότερα βήματα προσδίδουν μεγαλύτερη ακρίβεια στο διάγραμμα.)

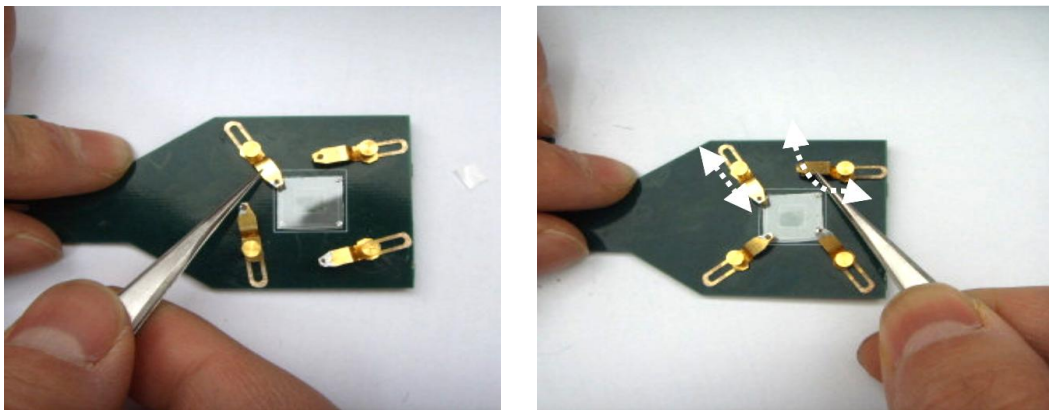


Αν οι επαφές στο μετρούμενο δείγμα, έχουν καθαρά ωμικό χαρακτήρα, αλλά επίσης και το μετρούμενο δείγμα εμφανίζει ωμική συμπεριφορά, το γράφημα IV θα πρέπει να παρουσιάζει ευθείες και για τις τέσσερις δοκιμές AB - BC - CD - DA

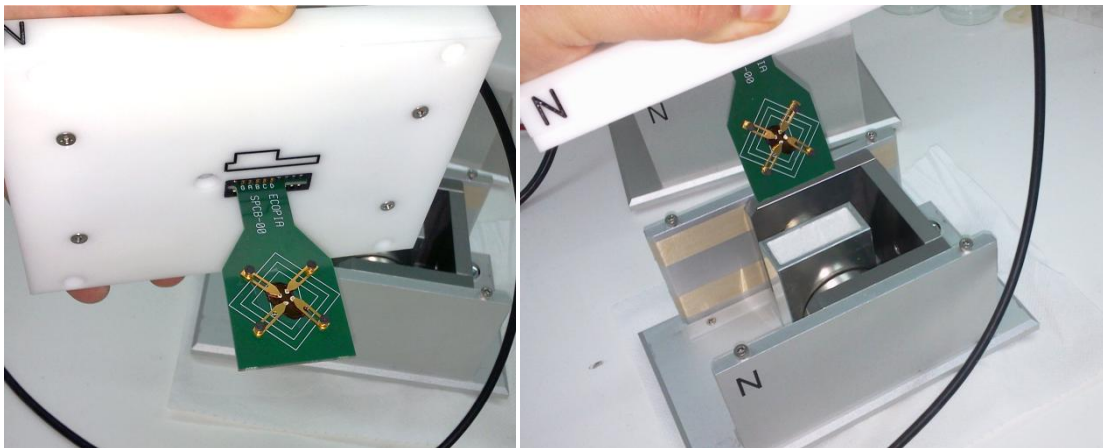
Στο διάγραμμα I-R εμφανίζονται ευκολότερα μικρές μεταβολές στην αντίσταση επαφών. Παρά τη μικρή διακύμανση κατά τη μετάβαση από ασθενές αρνητικό ρέμα, σε ασθενές θετικό, οι επαφές του παραδείγματος εμφανίζουν αποδεκτή ωμική συμπεριφορά.

#### 4.1.3 Διαδικασία μέτρησης δείγματος.

Το μόνο σημείο που απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, είναι η τοποθέτηση του δείγματος πάνω στο PCB βάση, καθώς και ο χειρισμός των μαγνητών. Σε σύγκριση με ότι συναντά κάνεις στη καθημερινότητα, οι μαγνήτες 0,55 και 1Tesla είναι αρκετά ισχυροί. Ενώ αν και "οπλισμένοι" με σκοπό το περιορισμό του μαγνητικού πεδίου στην επιφάνεια του δείγματος, μπορούν να προκαλέσουν τραυματισμό σε περίπτωση έλξης κάποιου αιχμηρού μεταλλικού αντικείμενου. Για τη ελαχιστοποίηση της αντίστασης επαφής, ειδικά σε περίπτωση δείγματος που αναμένεται να έχει μικρές ανομοιομορφίες ή εμφανίζει τραχύτητα στην επιφάνεια του, απαιτείται η δημιουργία επαφών, είτε με κάποια μεταλλική παστά (πχ silver paste), είτε με τη χρήση τυπικής κόλλησης κασσιτέρου που χρησιμοποιείται στα τυπωμένα κυκλώματα. Σε κάθε περίπτωση, οι επαφές της πλακέτας στήριξης θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με προσοχή και να διατηρούνται καθαρές.



Θα πρέπει να δοθεί προσοχή στην σωστή φορά τοποθέτησης, τόσο της πλακέτας στήριξης του δείγματος, όσο και του καπακιού. Η ένδειξη των μαγνητικών πόλων θα πρέπει να συμπίπτει. Η φορά του μαγνητικού παιδιού αποτελεί σημαντική παράμετρος στη μέτρηση.



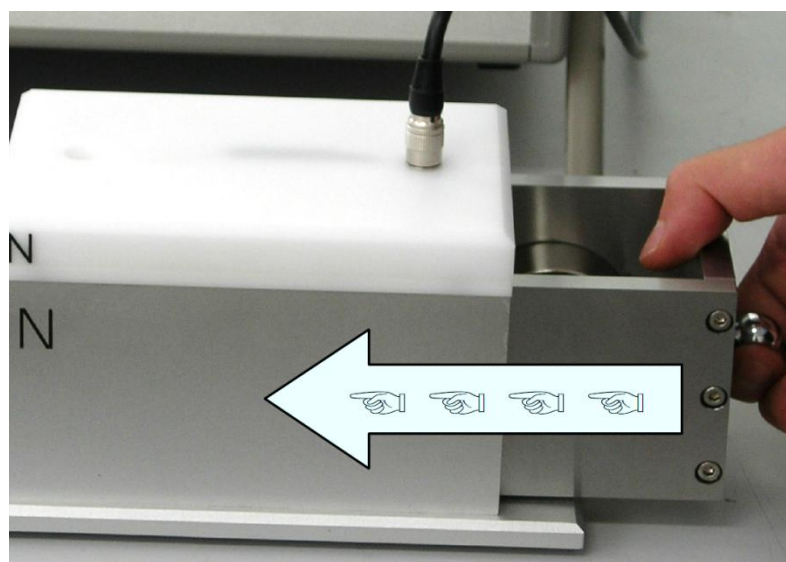
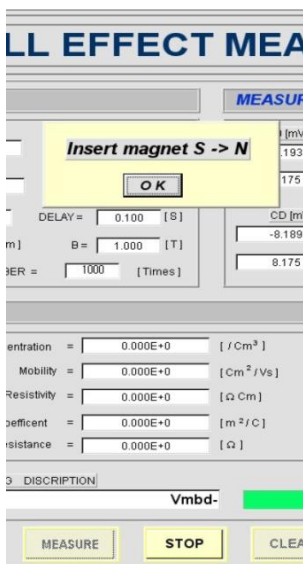
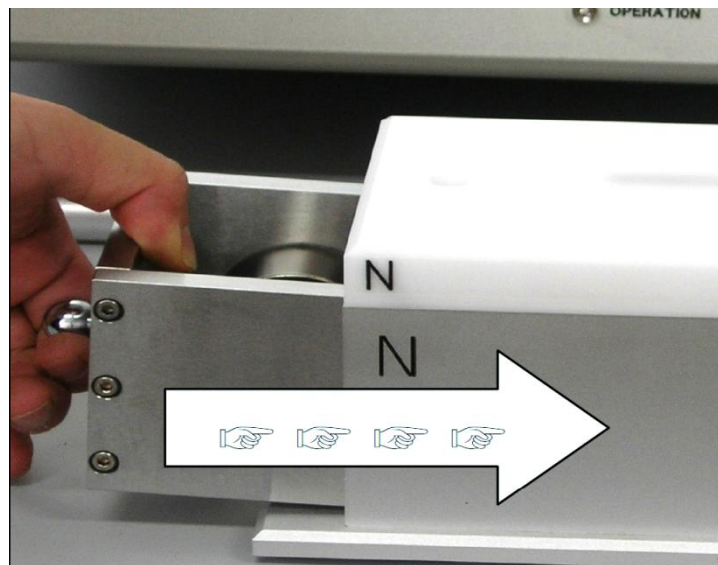
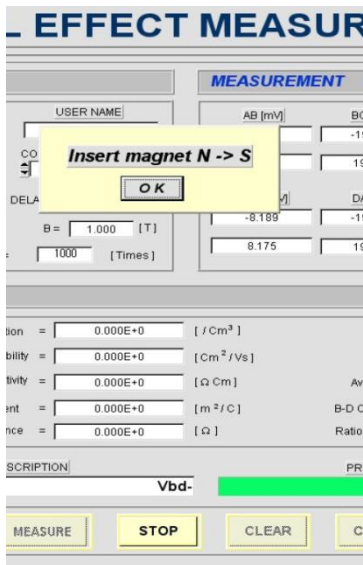
Αφού εξασφαλιστεί η σύνδεση της διάταξης με το σύστημα μέτρησης, και του συστήματος με τον υπολογιστή, η διαδικασία μέτρησης μπορεί να ξεκινήσει.



Στη συνέχεια, αφού καθοριστούν οι κατάλληλες παράμετροι όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η πορεία της μέτρησης συνεχίζει βάσει των οδηγιών που δίνει το λογισμικό του Escoria.

Η πορεία που ακολουθεί το σύστημα είναι η εξής:

- μέτρηση αγωγιμότητας με τους μαγνήτες να απουσιάζουν (Προσδιορισμός αντίστασης επιφανείας)
- Μέτρηση αγωγιμότητας και Hall effect με την ορθή φορά μαγνητικού πεδίου. (Αναζήτηση ένδειξης μαγνητοαντίστασης και τάσης μεταξύ των διαγώνιων επαφών)
- Μέτρηση αγωγιμότητας και Hall effect με την αντίθετη φορά μαγνητικού πεδίου. (Σύγκριση των τάσεων Hall που μετρήθηκαν στις διαγώνιες επαφές για αντίθετης φοράς μαγνητικό πεδίο - καθορισμός παράγοντα Hall για ασύμμετρο δείγμα)
- αφαίρεση μαγνητών. τερματισμός της διαδικασίας - υπολογισμοί.



Προσοχή στην καταλάθος ανάποδη τοποθέτηση του μαγνήτη μετά από περιστροφή γύρω από το διαμήκη άξονα όπως αυτός ορίζεται από τη λαβή των μαγνητών προς τη κατεύθυνση της διάταξης.



## 4.2 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις αφορούν δείγματα επίστρωσης νανοσύνθετου P3HT-RGO πάνω σε γυαλί, που δημιουργήθηκαν με κύριο σκοπό τη μελέτη της ιδιότητας τους ως εκπομποί ηλεκτρονίων σε διάταξη εκπομπής πεδίου ψυχρής καθόδου. Παραδοσιακά στις διάφορες εφαρμογές αυτού του φαινομένου (πχ δημιουργία ακτινών Χ), αξιοποιείται η θερμιοκική εκπομπή ηλεκτρονίων μετάλλου. Η υψηλή ευκινησία που παρουσιάζουν τα ηλεκτρόνια στη δισδιάστατη δομή του γραφενίου, το καθιστούν έναν ιδανικό εκπομπό ηλεκτρονίων, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Καθώς όμως η παρασκευή και ο ακριβής χειρισμός ενιαίων φύλλων γραφενίου, απαιτεί ακόμα πρόκληση για εφαρμογές μαζικής παραγωγής, ερευνάται δυνατότητα εφαρμογής μεθόδων αναγωγής οξειδίων του γραφενίου. Προς το παρόν, τα αποτελέσματα των δοκιμών δεν παρουσιάζουν τα αναμενόμενα αποτελέσματα, καθώς η τυπικές μέθοδοι επίστρωσης RGO έχουν ως αποτέλεσμα την, ως επί το πλείστον, οριζόντια παράταξη των νιφάδων γραφενίου στην επιφάνεια εναπόθεσης. Για τα δοκίμια που μετρήθηκαν στη παρούσα εργασία, επιχειρείται ο συνδυασμός πολυμερούς και ανοιγμένων οξειδίων του γραφενίου, με σκοπό τον κάθετο προσανατολισμό των νιφάδων ως προς την επιφάνεια επίστρωσης. Αυτή μικρό-μορφολογία αναμένεται να βελτιώσει σημαντικά τη δυνατότητα εκπομπής ηλεκτρονίων του νανοσύνθετου πια υλικού. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιούνται παρακάτω, δεν αποσκοπούν στην αξιολόγηση της δυνατότητας εκπομπής πεδίου (καθώς αυτό είναι αντικείμενο άλλης εργασίας που εκτελείται παράλληλα), αλλά στη παρατήρηση της επίδρασης που έχει αυτή η μέθοδος παρασκευής στην αγωγιμότητα επιφάνειας του νανοσύνθετου υλικού P3HT-RGO.

Τα δείγματα είχαν ως εξής:

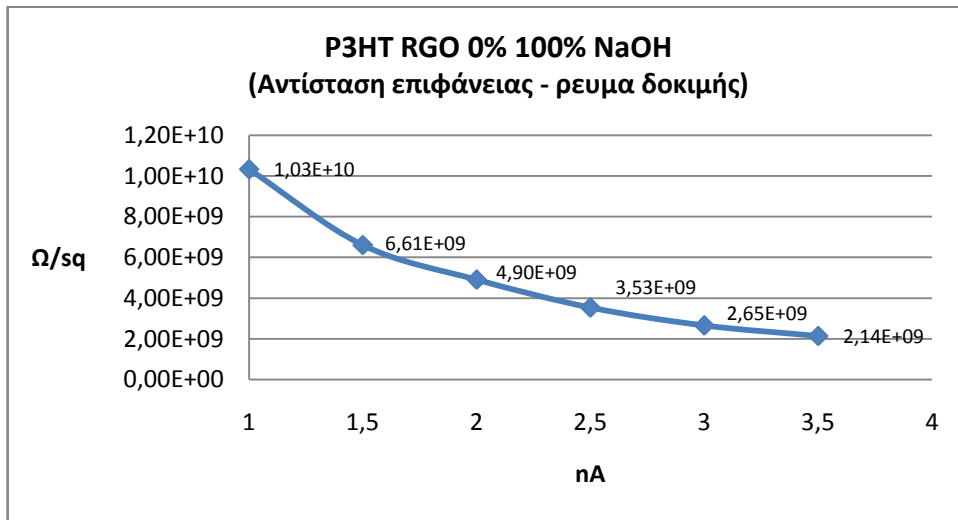
1. 0% κάλυψη P3HT 100% κάλυψη RGO με χρήση NaOH κατά την αναγωγή.
2. 20% κάλυψη P3HT 20% κάλυψη RGO με χρήση NaOH κατά την αναγωγή.
3. 70% κάλυψη P3HT 20% κάλυψη RGO με χρήση NaOH κατά την αναγωγή.
4. 40% κάλυψη P3HT 60% κάλυψη RGO με χρήση NaOH κατά την αναγωγή.
5. 80% κάλυψη P3HT 20% κάλυψη RGO με χρήση KOH για την αναγωγή.
6. 70% κάλυψη P3HT 30% κάλυψη RGO με χρήση KOH για την αναγωγή.
7. 80% κάλυψη P3HT 20% κάλυψη RGO με αναγωγή μέσω θερμικής κατεργασίας.
8. 70% κάλυψη P3HT 30% κάλυψη RGO με αναγωγή μέσω θερμικής κατεργασίας.

(NaOH : Υδροξείδιο του Νατρίου, KOH: Υδροξείδιο του Καλίου)

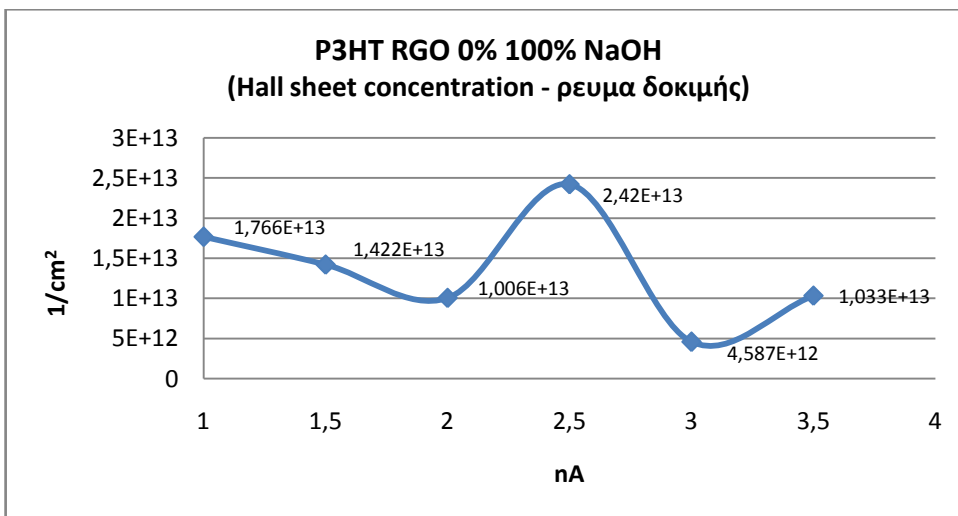
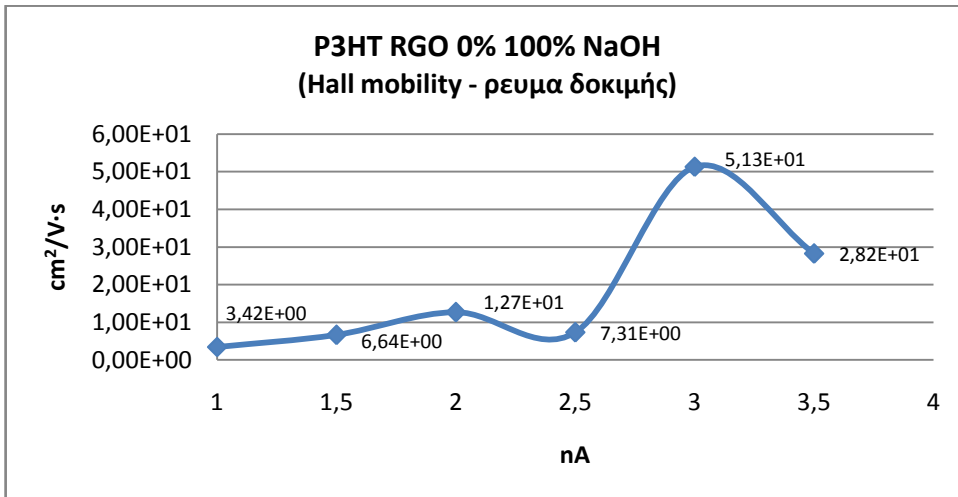
Το πάχος της κάθε επίστρωσης δεν ήταν γνωστό, και έτσι τοποθετήθηκε αυθαίρετα η τιμή  $D=0,1\mu\text{m}$  σε όλες τις μετρήσεις. Σε κάθε περίπτωση οι τιμές αγωγιμότητας και συγκέντρωσης φορτίου μπορούν να εκφραστούν ως τιμές επιφανειακής αγωγιμότητας και συγκέντρωση επιφάνειας φορέων φορτίου, ενώ τα υπόλοιπα αποτελέσματα εκφράζονται εξ' ορισμού ανεξάρτητα του πάχους.

Η φαινομενική τιμή αντίστασης των δοκιμών ήταν πολύ υψηλή και εξ αιτίας αυτού το ρεύμα μέτρησης περιορίστηκε σε μερικά nA. Σε αυτή τη κλίμακα ρεύματος, αφ' ενός εξαντλούνται τα όρια ακρίβειας του συστήματος, αφ' εταίρου εμφανίζεται έντονη επίδραση αστάθμητων παραγόντων περιβάλλοντος. Γι αυτό το λόγο, επιδιώχθηκε η επανάληψη των μετρήσεων με βήματα από 1 ως 5nA, μέχρι το σημείο όπου εμφανιζόταν μήνυμα σφάλματος λόγω της εξάντλησης ανώτατης τάσης δοκιμής του συστήματος.

#### 4.2.1 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 0%P3HT και 100%RGO (αναγωγή με NaOH)

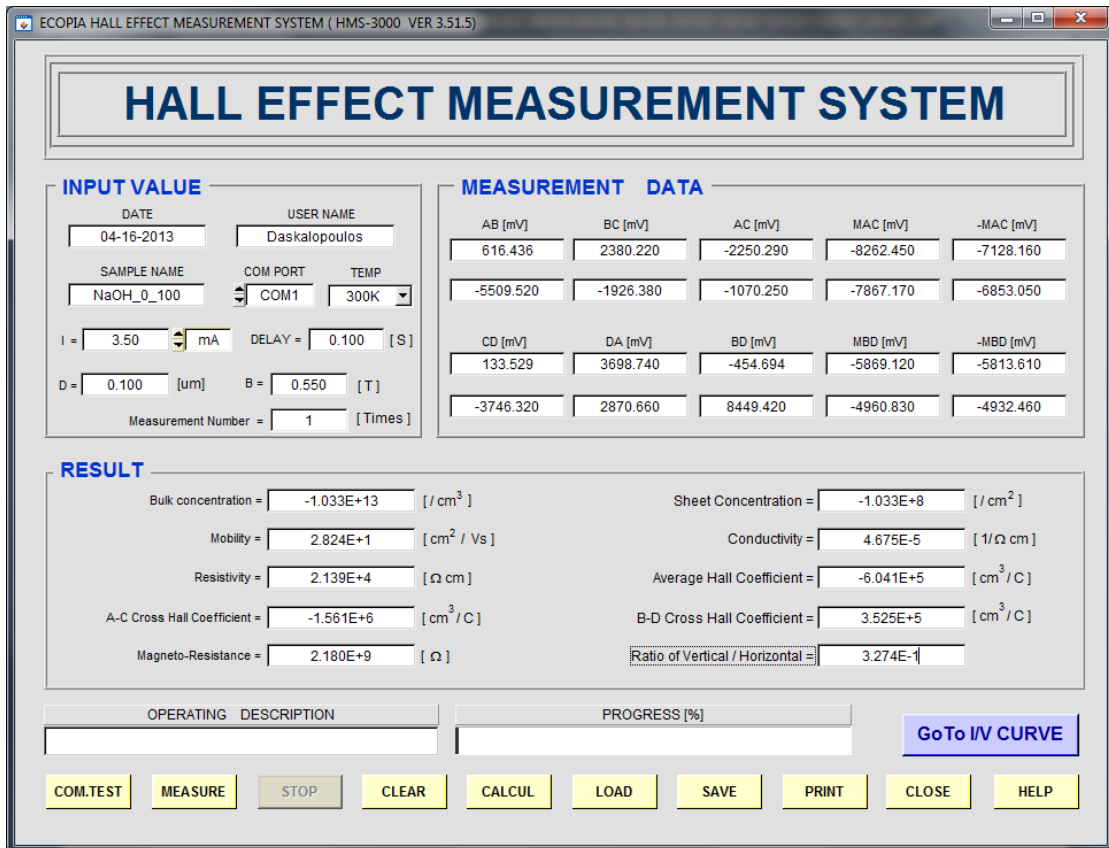


Παρατηρείται η ομαλή μείωση της μετρούμενης αντίστασης επιφάνειας καθώς αυξάνεται το ρεύμα δοκιμής. Εντούτοις, δεν κατάφεραν να ολοκληρωθούν μετρήσεις για ρεύμα > 3,5nA

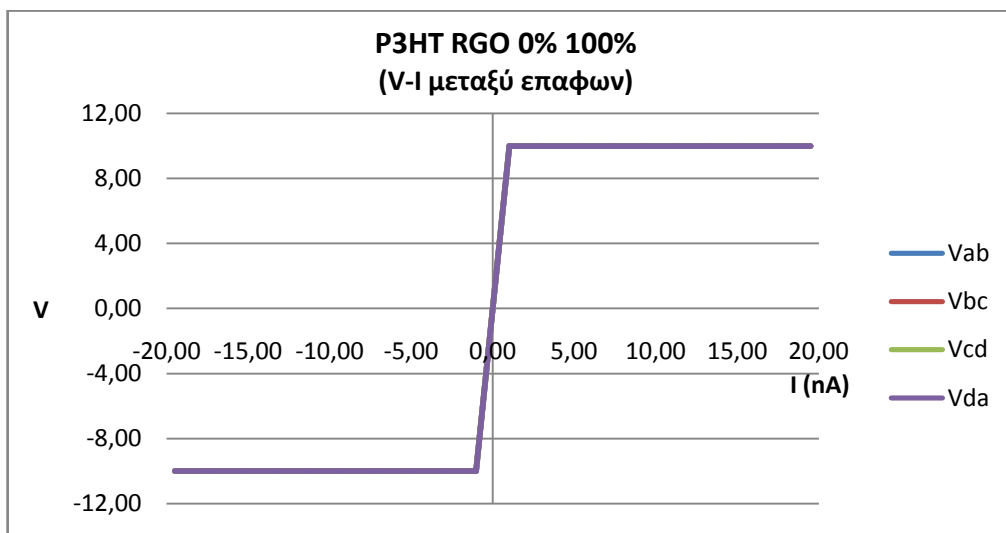


Οι αντίστοιχες επαναλήψεις των μετρήσεων της ευκινησίας και συγκέντρωσης φορέων φορτίου, φανερώνουν διακυμάνσεις ανάλογα με το ρεύμα δοκιμής. Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να παρουσιάσει ενδιαφέρον, αν εξασφαλιζόταν η αξιοπιστία των μετρήσεων.

Τα αποτελέσματα, όπως φαίνονται στο περιβάλλον του προγράμματος, για τη μέτρηση που απέδωσε τη χαμηλότερη αντίσταση επιφάνειας:

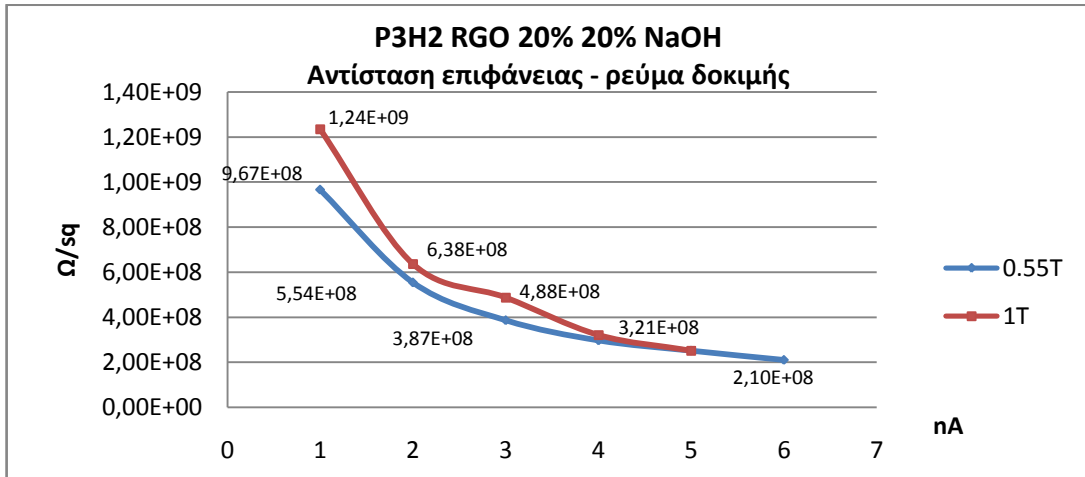


Παρατηρείται η έντονη διαφορά μεταξύ των μετρήσεων AB - CD για αντίθετης φοράς ρεύμα, κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη ανορθωτικών επαφών. Εντύπωση προκαλεί η απουσία διαφοράς στο πρόσημο των μετρήσεων για αντίθετα ρεύματα στο ζευγάρι DA. Επίσης οι V-I χαρακτηριστικές της διάταξης (επαφές - αγωγή δοκίμιο), δεν δίνουν πολλά περιθώρια εμπιστοσύνης στα αποτελέσματα των μετρήσεων.

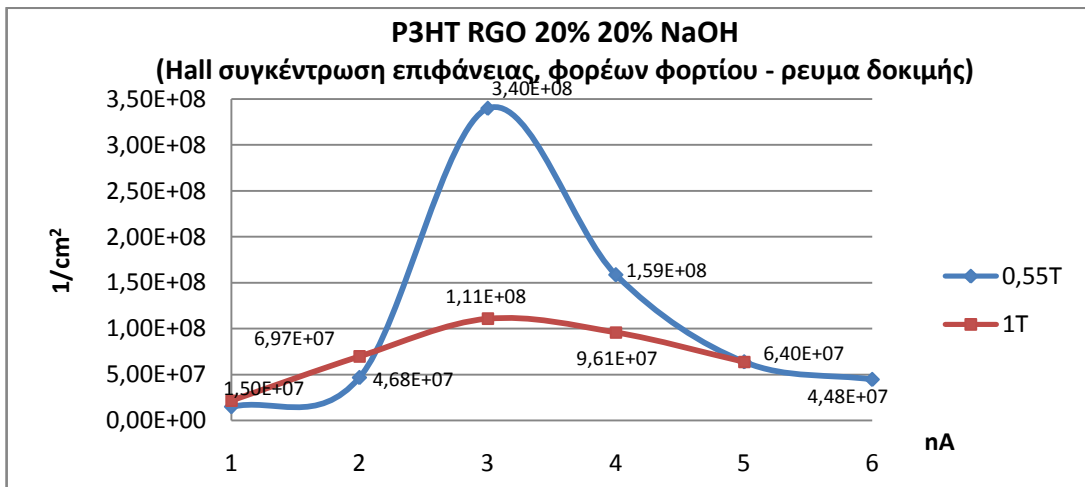
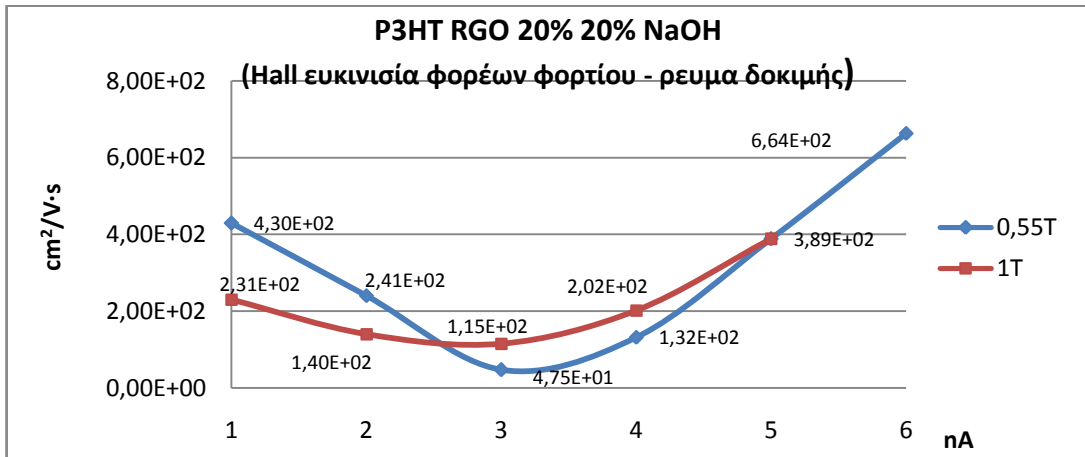


Πρακτικά ήταν αδύνατη η αποτελεσματική λήψη της IV χαρακτηριστικής των επαφών, καθώς η ανώτερη τάση που μπορεί να τροφοδοτήσει το σύστημα μέτρησης, επιτυγχάνεται σε πολύ χαμηλές τιμές ρεύματος, εξ αιτίας ενός συνδυασμού φράγματος δυναμικού και πολύ χαμηλής αγωγιμότητας του δοκιμίου.

#### 4.2.2 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 20%P3HT και 20%RGO (αναγωγή με NaOH)



Παρατηρείται η μείωση της μετρούμενης αντίστασης επιφάνειας, καθώς αυξάνεται το ρεύμα δοκιμής. Η μέτρηση σταμάτησε στα 6nA εξ αιτίας της ειδοποίησης του συστήματος για εσφαλμένη επαφή. Όπως παρατηρήθηκε αργότερα, θα ήταν δυνατό να γίνουν μετρήσεις ~10nA παραπάνω. Όλες οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν για 0,55 και 1T ένταση μαγνητικού πεδίου. Όποια διαφορά εμφανίζεται, πιθανότατα στα πλαίσια σφάλματος μέτρησης, καθώς σε κάθε περίπτωση ο υπολογισμός της αγωγιμότητας γίνεται χωρίς τη παρουσία των μαγνητών.



Αν και είναι πολύ πιθανό οι απόλυτες τιμές να είναι λανθασμένες, ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρόμοια μονοτονία στη μεταβολή των τιμών Hall ευκινισίας και συγκέντρωσης φορέων φορτίου, παράλληλα με το ρεύμα δοκιμής.



Η μέτρηση με ρεύμα δοκιμής 6nA, όπως φαίνεται στο πρόγραμμα του Ecoria HMS 3000.

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-11-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: 20\_20\_NaOH    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 6.00 nA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 300 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
3607.430	-1267.700	-474.054	1105.520	1485.670
979.242	1005.170	-1407.010	653.936	700.550
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-243.652	-1072.820	-912.086	1178.180	1140.350
99.937	1069.800	1117.750	576.963	573.584

### RESULT

Bulk concentration = -4.478E+12 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = -4.478E+7 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 6.637E+2 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 4.761E-4 [ 1/Ω cm ]
Resistivity = 2.100E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = -1.394E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = -2.527E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = -2.610E+5 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 2.695E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = -4.980E-1

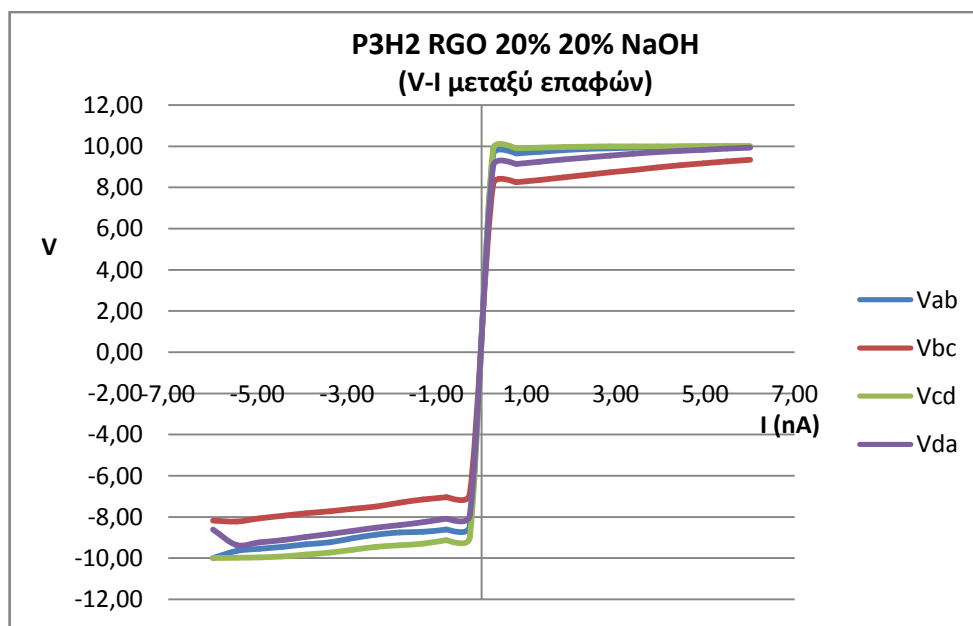
OPERATING	DESCRIPTION

PROGRESS [%]

[GoTo IV CURVE](#)

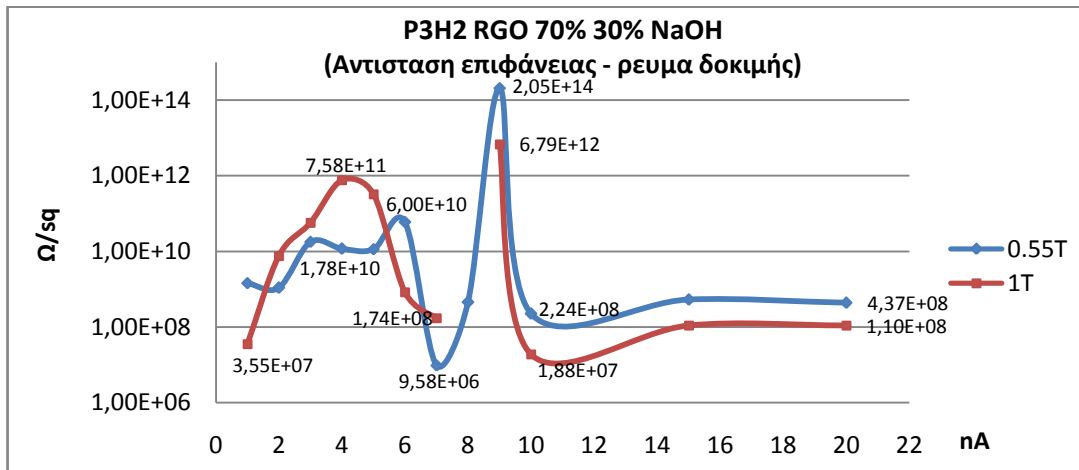
COM.TEST MEASURE STOP CLEAR CALCUL LOAD SAVE PRINT CLOSE HELP

Παρά τη φαινομενικά καλύτερη συμπεριφορά αυτού του δείγματος σε σχέση με το προηγούμενο (0% P3HT 100% RGO), οι τιμές τάσεων κυρίως στις επαφές AB - CD (στο πεδίο Measurement Data) δείχνουν ακατάλληλη συμπεριφορά. Υπ' αυτές τις συνθήκες, όλες οι μετρήσεις παρασύρονται από έντονα σφάλματα. Γι αυτό το λόγο επιδιώκεται η επανάληψη τους για μικρές μεταβολές ρεύματος, σκοπεύοντας στη τη ποιοτική και όχι τη ποσοτική σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων.

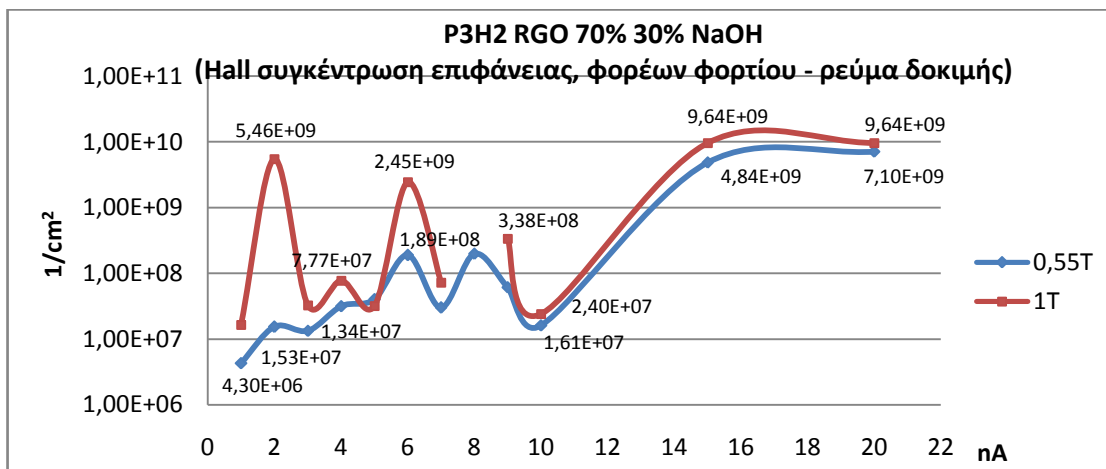
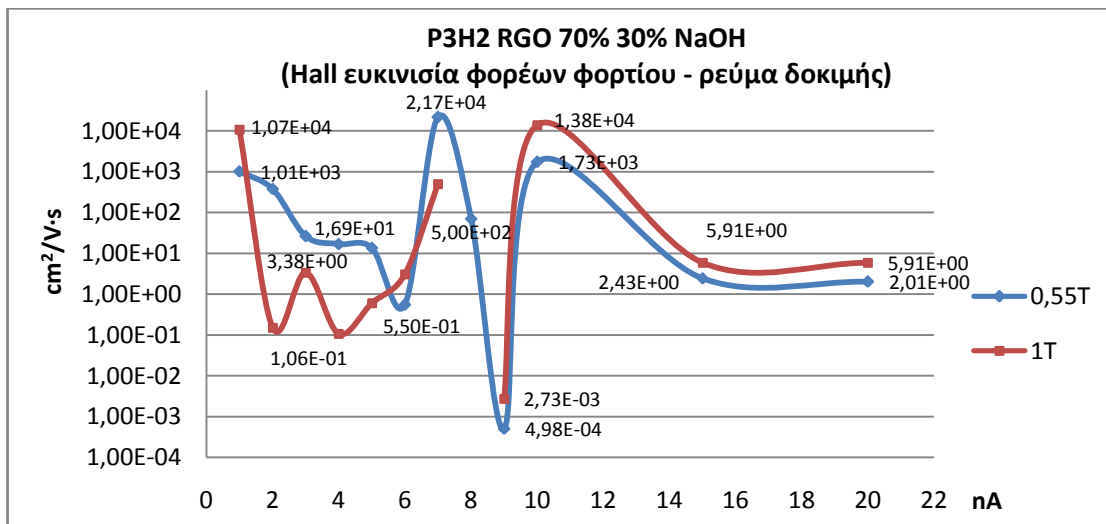


Αν και το φράγμα δυναμικού κάνει έντονη τη παρουσία του. Σε αυτή τη περίπτωση όμως, επιτυγχάνεται η καταγραφή μερικών δεδομένων όσον αφορά την V-I συμπεριφορά της διάταξης (επαφές - δοκίμιο). Κυρίως στην αρνητική κλίμακα, το ρεύμα μέτρησης δεν εξαντλεί το όριο τάσης.

#### 4.2.3 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 70%P3HT και 20%RGO (αναγωγή με NaOH)



Αν και αυτό το δείγμα επιτρέπει τη δοκιμή σε υψηλότερο ρεύμα (20nA), σε σχέση με τα προηγούμενα, εμφανίζει πολύ μεγάλες διακυμάνσεις στις μετρήσεις. Σημειώνεται ότι η κλίμακα του καθέτου άξονα είναι λογαριθμική. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η επανάληψη της ίδιας συμπεριφοράς (πχ κορύφωση της αντίστασης στα 9nA) στις διαδοχικές μετρήσεις που έγιναν για 0,55 και 1T, κάτι που δε θα ήταν εφικτό αν οι μετρούμενες τιμές οφείλονταν σε τυχαία σφάλματα.



Ακολουθώντας τις πολύ έντονες διακυμάνσεις της μετρούμενης αντίστασης, η Hall ευκινισία φορέων εμφανίζει αντίστοιχη πορεία. Οι μετρήσεις μοιάζουν λογικές μετά τα 15nA αφού τουλάχιστον δύο διαδοχικές μετρήσεις παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές.

Παρατίθεται μέτρηση για ρεύμα 15nA, καθώς αποτελεί μια ενδιάμεση τιμή μεταξύ των μετρήσεων 10 και 20nA όπου εμφανίστηκε σχετικά χαμηλή αντίσταση επιφανείας, συνοδευόμενη από λογικές τιμές συγκέντρωσης και ευκινησίας φορέων φορτίου.

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-11-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: P3HT\_7030\_NaOH    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 15.00 mA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
3135.540	-6813.840	-1602.440	4864.710	4749.970
3747.200	5808.450	-1128.960	2719.030	2611.650
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-297.932	-3329.640	-1043.390	5022.760	5018.540
99.937	5009.190	2296.220	2719.050	2713.680

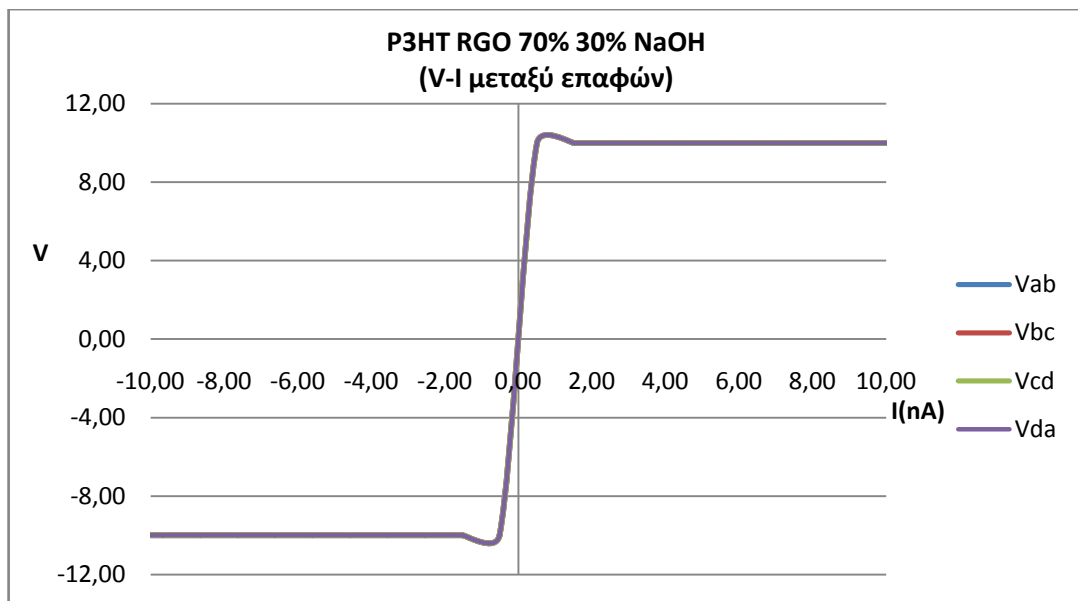
### RESULT

Bulk concentration = 4.841E+14 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = 4.841E+9 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 2.431E+0 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 1.885E-4 [ 1 / Ω cm ]
Resistivity = 5.304E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = 1.289E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = 2.230E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = 3.485E+3 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 2.781E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = 4.809E-2

OPERATING DESCRIPTION    PROGRESS [%]

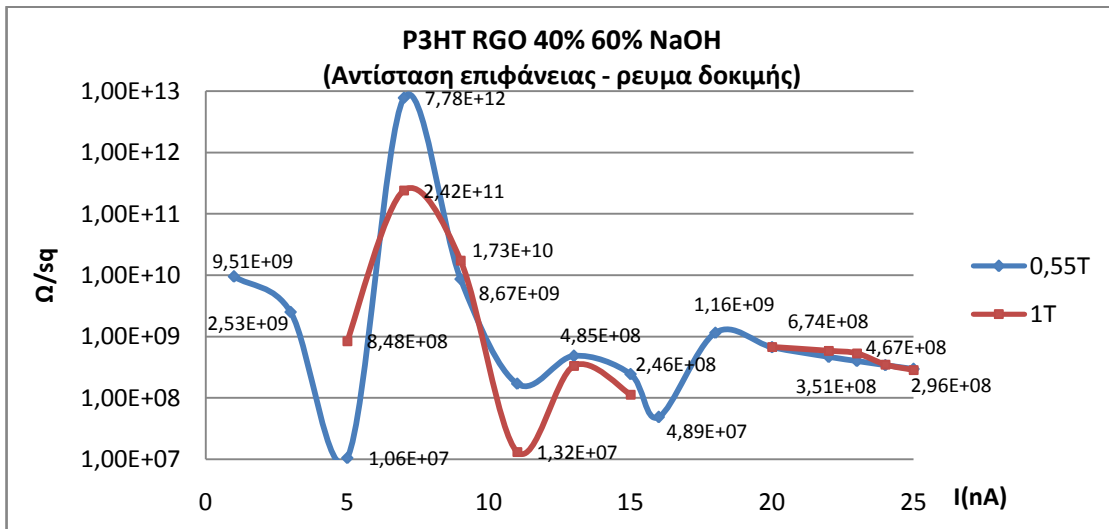
[GoTo IV CURVE](#)

Με κύρια παραφωνία τη τάση στο ζευγάρι επαφών AB, όπου διατηρείται το ίδιο πρόσημο τάσης σε μετρήσεις με αντίθετη φορά ρεύματος, αυτά τα αποτελέσματα επίσης δεν εμπνέουν εμπιστοσύνη.

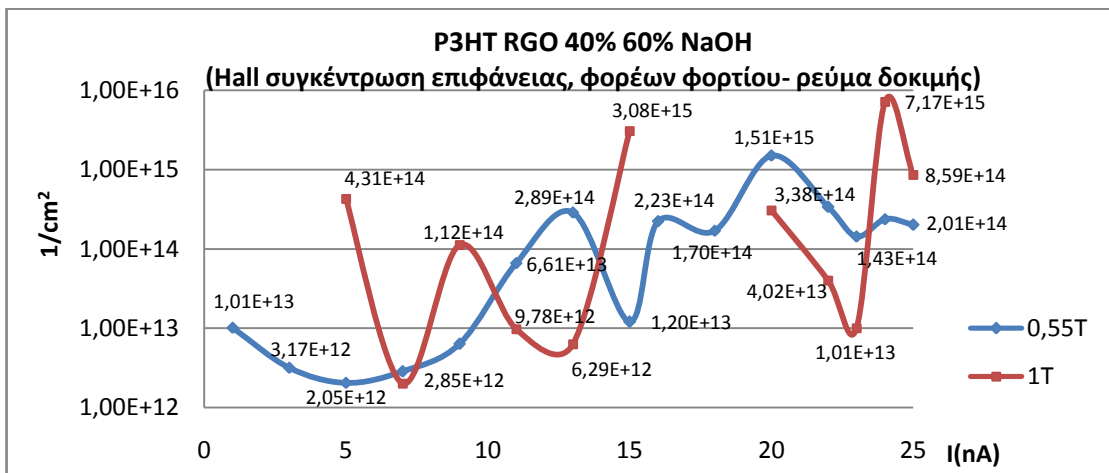
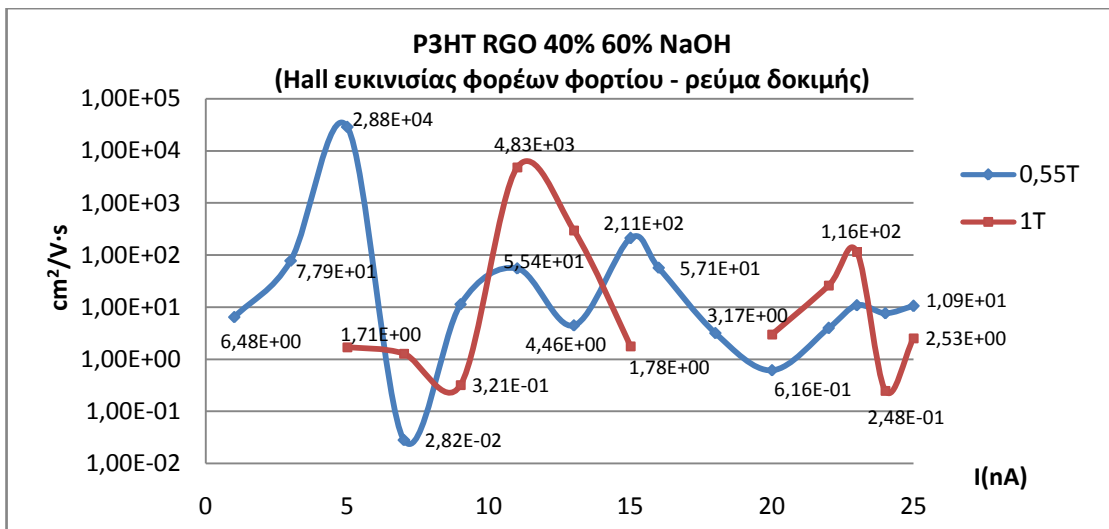


Αν και το συγκεκριμένο δείγμα επέτρεψε στο σύστημα να εκτελέσει μετρήσεις αγωγιμότητας - Hall για ρεύμα δοκιμής ως 20nA, εντούτοις δεν μοιάζει να ανταποκρίνεται ανάλογα στον V-I χαρακτηρισμό της διάταξης. Οι επαφές εμφανίζουν υψηλό φράγμα δυναμικού, εξαντλώντας το όριο τάσης τροφοδοσίας του δοκιμίου.

#### 4.2.4 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 40%P3HT και 60%RGO (αναγωγή με NaOH)



Εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά με το προηγούμενο δείγμα (P3HT RGO 70% 30% NaOH). Έντονες διακυμάνσεις της αντίστασης επιφάνειας σε χαμηλά ρεύματα δοκιμής, και σταθεροποίηση στις ανώτερες τιμές ρεύματος που μπορούν να επιτευχθούν απ το σύστημα για τη συγκεκριμένη αντίσταση υλικού.



Παράλληλα με τις διακυμάνσεις της αντίστασης επιφάνειας, παρατηρούνται αντίστοιχα έντονες διακυμάνσεις στον υπολογισμό της συγκέντρωσης φορέων φορτίου. Οι άτακτες μεταβολές κατά την επανάληψη των μετρήσεων προδίδουν την ύπαρξη έντονου σφάλματος.

Καθώς παρατηρείται μια τάση σταθεροποίησης των αποτελεσμάτων στις υψηλότερες τιμές ρεύματος δοκιμής που μπορούσαν να επιτευχθούν, παρατίθεται η μέτρηση για ρεύμα 25nA

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-16-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: NaOH\_40\_60    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 25.00 mA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 2 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
6609.660	-6490.860	-1558.710	4683.130	4738.630
2932.270	6232.520	47.582	3111.310	3138.150
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
356.240	-7151.950	-2101.000	4846.910	4849.050
-690.688	5277.260	2974.820	3861.610	3869.230

### RESULT

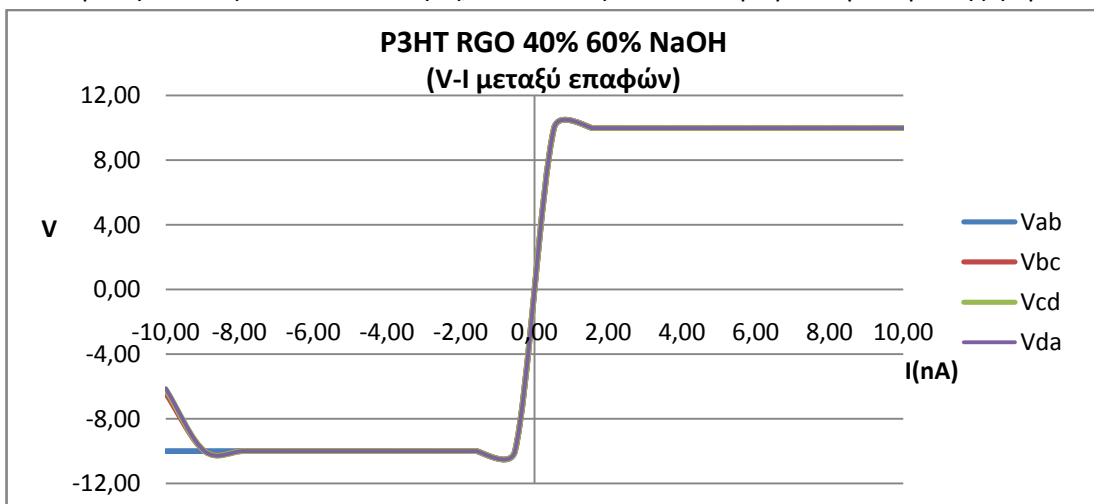
Bulk concentration = -2.011E+14 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = -2.011E+9 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 1.050E+1 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 3.382E-4 [ 1/Ω cm ]
Resistivity = 2.957E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = -3.104E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = -5.211E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = -9.965E+3 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 1.719E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = -1.866E-1

OPERATING DESCRIPTION:    PROGRESS [%]:

[GoTo I/V CURVE](#)

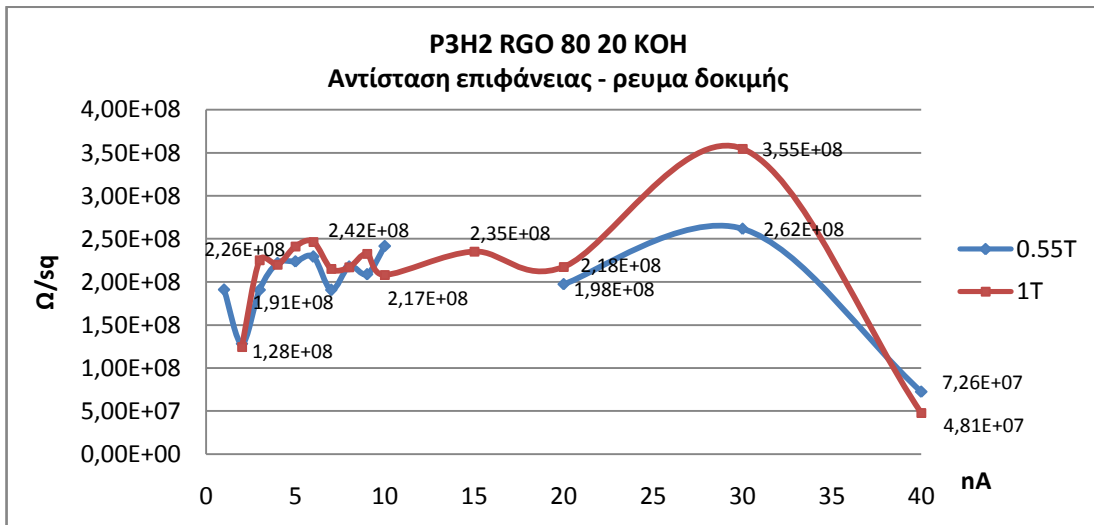
[COM.TEST](#)    [MEASURE](#)    [STOP](#)    [CLEAR](#)    [CALCUL](#)    [LOAD](#)    [SAVE](#)    [PRINT](#)    [CLOSE](#)    [HELP](#)

Παρουσιάζονται παρόμοια προβλήματα, στις τάσεις μεταξύ των επαφών AB - CD, με ότι έχει παρατηρηθεί και στις προηγούμενες μετρήσεις. Το φράγμα δυναμικού στις επαφές αποτελεί σίγουρα πρόβλημα, αλλά επίσης συμπληρώνεται από κάποιον αστάθμητο παράγοντα που επηρεάζει σχεδόν συστηματικά τις επαφές AB. Απ την άλλη, εμφανίζεται σχετικά (με τις προηγούμενες μετρήσεις) μικρή διαφορά στους συντελεστές Hall που υπολογίστηκαν στις AC και BD επαφές, ευνοώντας τον υπολογισμό συγκέντρωσης φορέων.

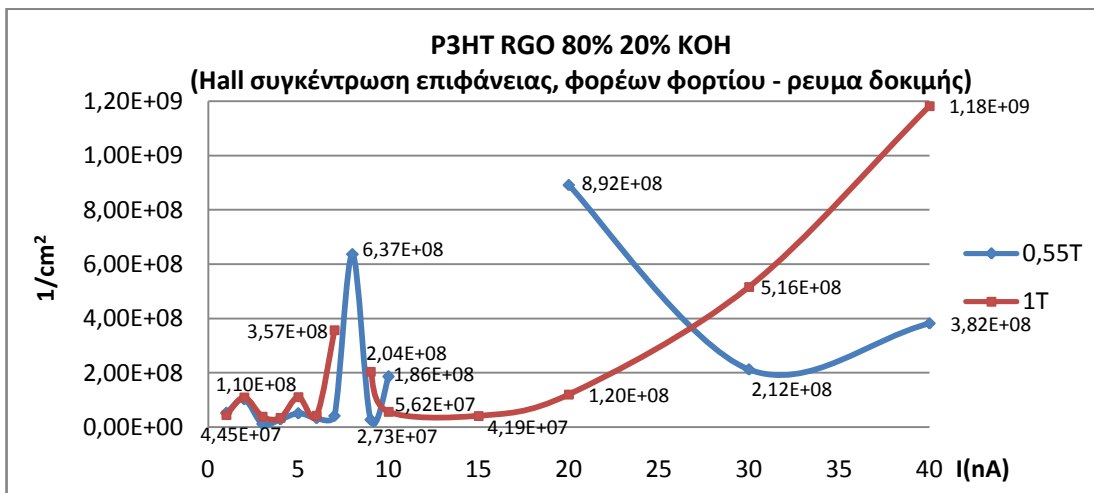
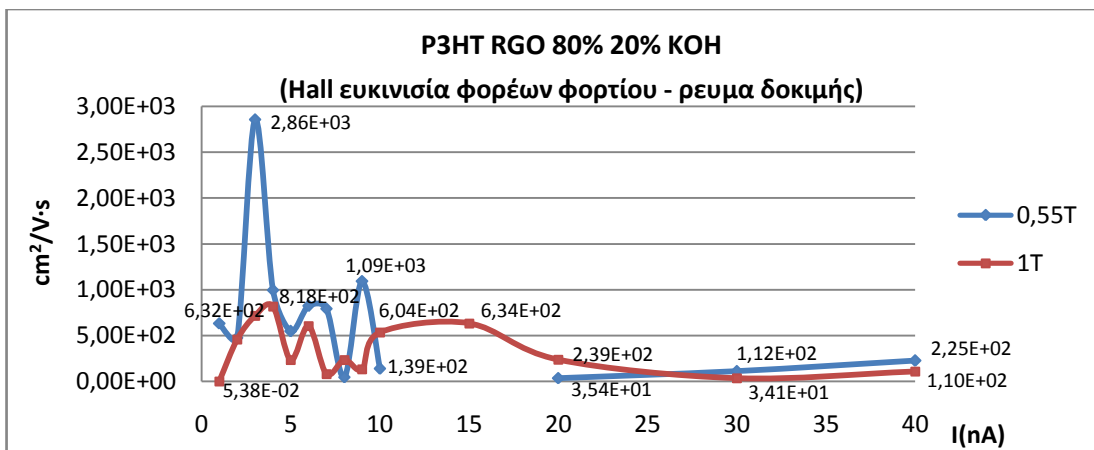


Όπως συνέβη και με το προηγούμενο δείγμα (P3H2 RGO 70% 30% NaOH), παρά την δυνατότητα μέτρησης αντίστασης επιφανείας και συντελεστή Hall για ρεύμα ως 25nA, δε καταγράφεται επιτυχώς η V-I συμπεριφορά μεταξύ των επαφών. Η μεταβολή που εμφάνισαν οι επαφές Vbc - Vcd - Vda στα -10nA, δε κατάφερε να αναπαραχθεί σε μέτρηση με μεγαλύτερο εύρος ρεύματος. Όπως φαίνεται, το φράγμα δυναμικού υπερνικά τη μέγιστη τάση τροφοδοσίας του συστήματος.

#### 4.2.5 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 80%P3HT και 20%RGO (αναγωγή με KOH)



Το συγκεκριμένο δείγμα επέτρεψε το ανώτερο ρεύμα δοκιμής σε σχέση με τα υπόλοιπα. Τη χρονική περίοδο που έγιναν αυτές οι μετρήσεις δεν είχε δοθεί έμφαση στη συμπεριφορά των δειγμάτων κοντά στο ανώτατο ρεύμα δοκιμής. (μικρό πλήθος μετρήσεων μεταξύ 20 και 40nA) Εξ' αιτίας αυτού, η ακρίβεια του διαγράμματος σε εκείνη τη περιοχή είναι πολύ μικρή. Θετικό στοιχείο αποτελεί η σχετική σταθερότητα που παρουσιάζουν οι μετρήσεις καθώς είναι σχεδόν όλες μέσα στην ίδια τάξη μεγέθους.



Σχετικά σταθερή είναι και η συμπεριφορά στους υπολογισμούς που βασίζονται στον συντελεστή Hall, δεδομένου του μεγάλου εύρους ρεύματος δοκιμής (σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα).

Παρατίθεται η μέτρηση με ρεύμα δοκιμής 30nA, καθώς τα αποτελέσματά της αντιπροσωπεύουν τη συμπεριφορά που εμφανίζει το δείγμα στις περισσότερες μετρήσεις.

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-11-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: 80\_20\_KOH    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 1.00 nA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 1.000 [T]

Measurement Number = 300 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
1910.220	-3049.770	2515.570	3720.810	2789.180
2401.490	3210.290	-3189.680	-1149.860	-1286.670
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-387.012	-2588.610	-1461.900	4373.180	4403.650
1820.150	2960.540	1174.650	-1057.190	-1062.220

### RESULT

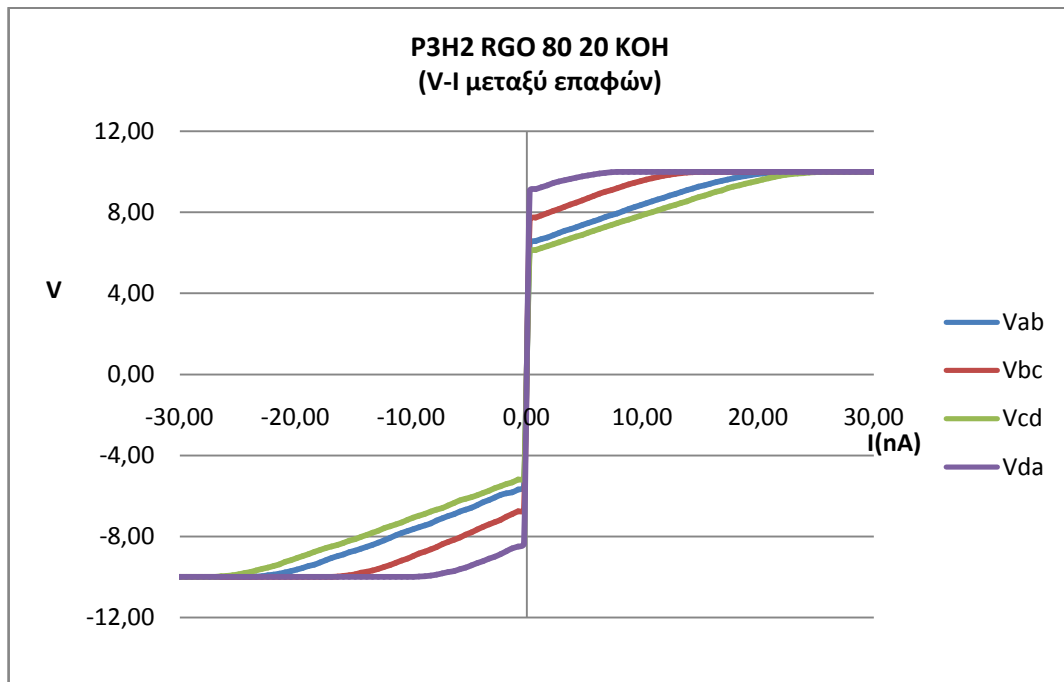
Bulk concentration = 1.203E+13 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = 1.203E+8 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 2.385E+2 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 4.596E-4 [ 1/Ω cm ]
Resistivity = 2.176E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = 5.190E+5 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = 9.935E+5 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = 4.437E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 1.349E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = 2.381E-1

OPERATING DESCRIPTION	PROGRESS [%]
-----------------------	--------------

[GoTo I/V CURVE](#)

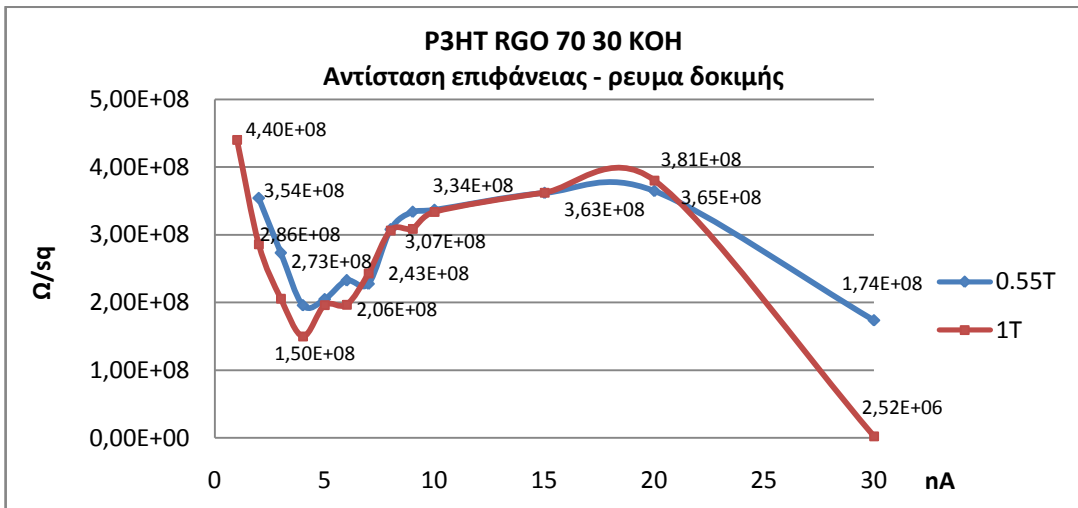
COM.TEST MEASURE STOP CLEAR CALCUL LOAD SAVE PRINT CLOSE HELP

Παρά τη φαινομενικά καλή συμπεριφορά του δείγματος, οι μετρήσεις στις επαφές AB και CD συνεχίζουν να προβληματίζουν.

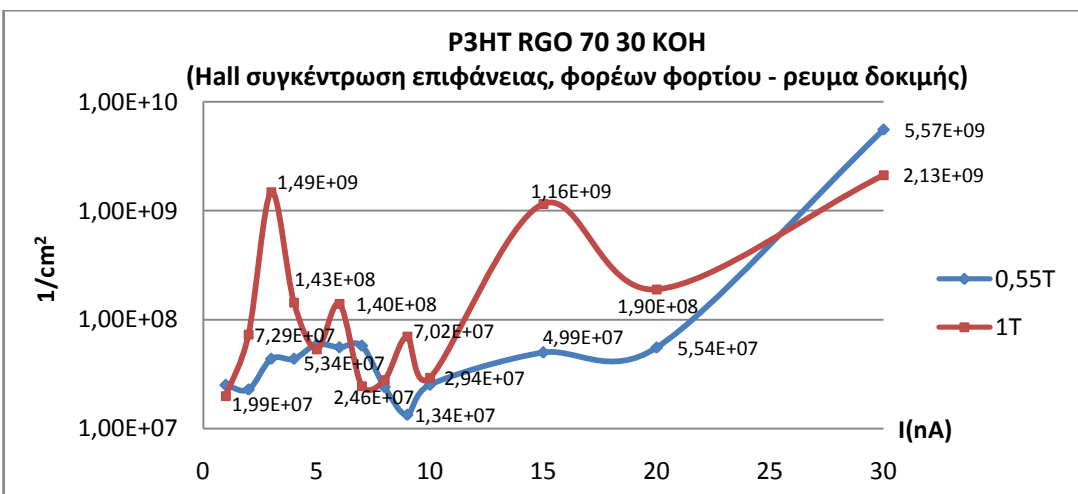
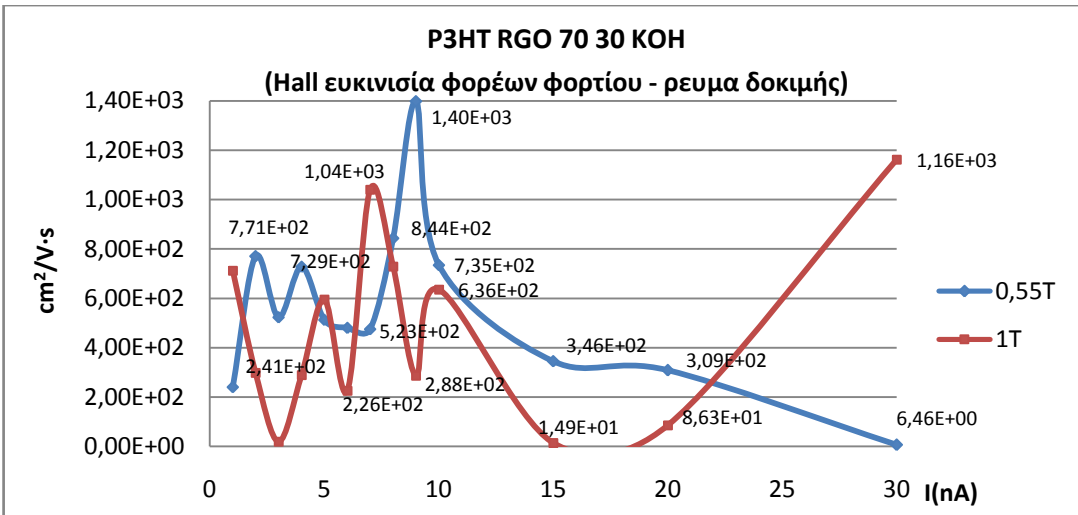


Θετική είναι η εικόνα στις χαρακτηριστικές V-I της διάταξης (επαφές - δοκίμιο). Το φράγμα δυναμικού κάνει ακόμα αισθητή τη παρουσία του, αλλά επιτυγχάνεται μια σχετικά ικανοποιητική καταγραφή της συμπεριφοράς, πριν εξαντληθεί το άνω όριο τάσης τροφοδοσίας του συστήματος.

#### 4.2.6 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 70%P3HT και 30%RGO (αναγωγή με KOH)



Εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά με το προηγούμενο δείγμα (P3HT RGO 80% 20% KOH), αν και με ελαφρώς μεγαλύτερη διακύμανση αντίστασης, ενώ δεν επετεύχθηκε το ίδιο ρεύμα δοκιμής. (40nA) Επίσης ισχύει κι εδώ ότι δεν έχουν ληφθεί αρκετά σημεία για να περιγραφεί η συμπεριφορά λεπτομερώς στο άνω τμήμα της κλίμακας του ρεύματος δοκιμής.



Παρά τη σχετική σταθερότητα όσον αφορά τις μετρήσεις αγωγιμότητας, ο υπολογισμός της συγκέντρωσης φορέων φορτίου παρουσιάζει έντονες μεταβολές, παρασύροντας και την υπολογιζόμενη ευκινισία.



Ός αντιπροσωπευτικό δείγμα παρατίθεται μέτρηση με ρεύμα δοκιμής 10nA

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-11-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: P3HT\_70\_30\_KOH    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 10.00 uA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 1.000 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
2760.320	-1904.650	-69.509	1316.200	502.116
2006.960	2150.360	-2001.190	244.119	70.068
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-154.731	-1796.240	-1660.910	1276.060	2577.520
379.140	1909.330	1013.930	235.029	477.635

### RESULT

Bulk concentration = 2.939E+12 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = 2.939E+7 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 6.362E+2 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 2.996E-4 [ 1/Ω cm ]
Resistivity = 3.338E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = 2.124E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = 1.600E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = 2.647E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 1.846E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = -2.086E-2

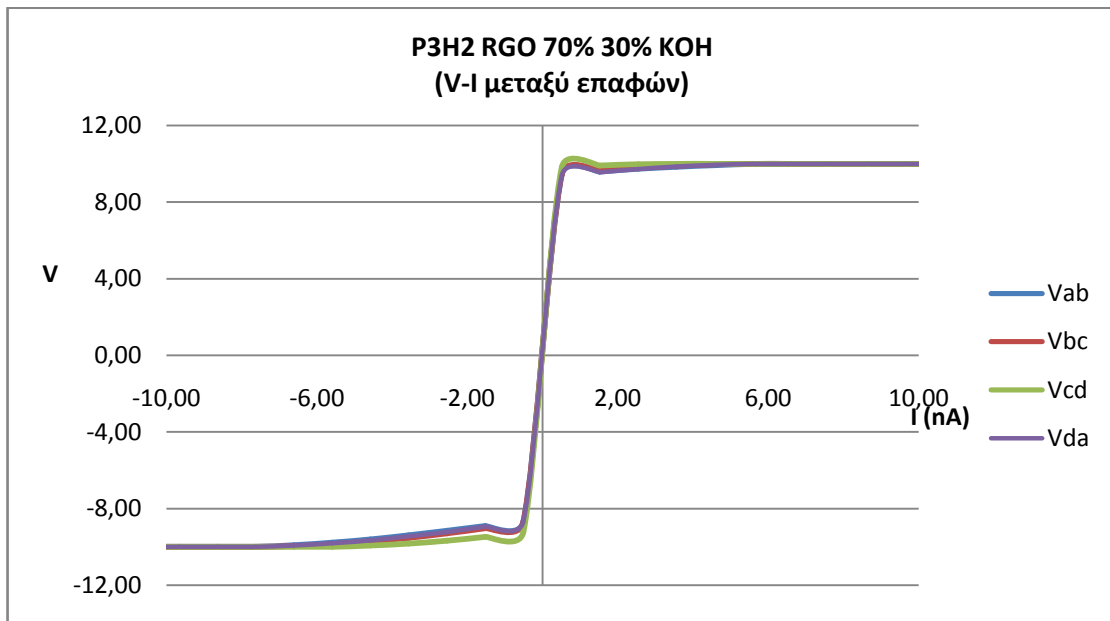
OPERATING    DESCRIPTION

PROGRESS [%]

[GoTo I/V CURVE](#)

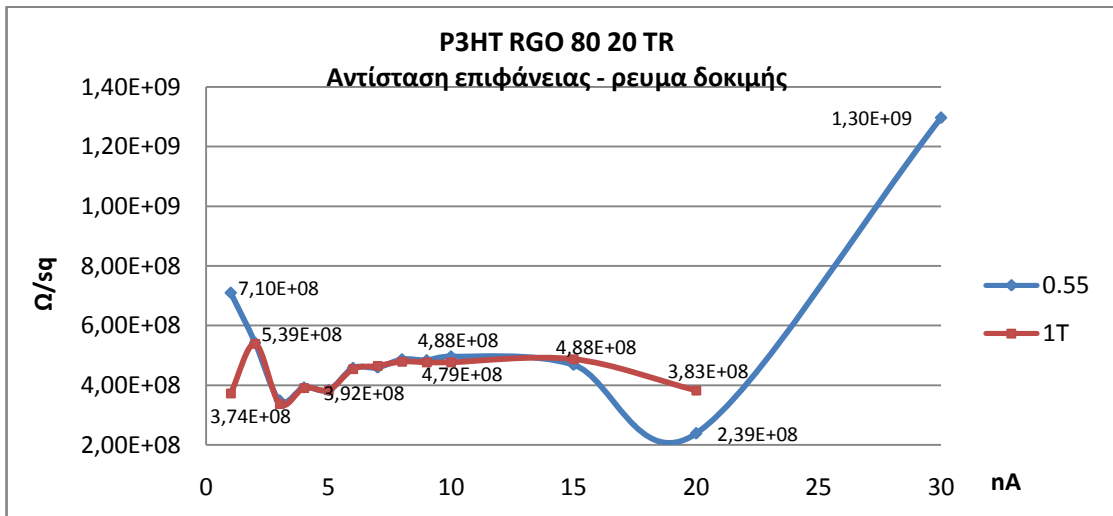
COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CALCUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

Όπως συνέβη και στις προηγούμενες μετρήσεις, οι μετρούμενες τιμές τάσης στις επαφές AB διατηρούν το ίδιο πρόσημο, για αντίθετη φορά ρεύματος δοκιμής. Εντούτοις οι υπολογισμοί του παράγοντα Hall ανάμεσα στις διαγώνιες επαφές A-C και B-D βρίσκονται σε κοντινά επίπεδα, αποδίδοντας μια αντιπροσωπευτική τιμή μέσου συντελεστή Hall για το μετρούμενο δείγμα.

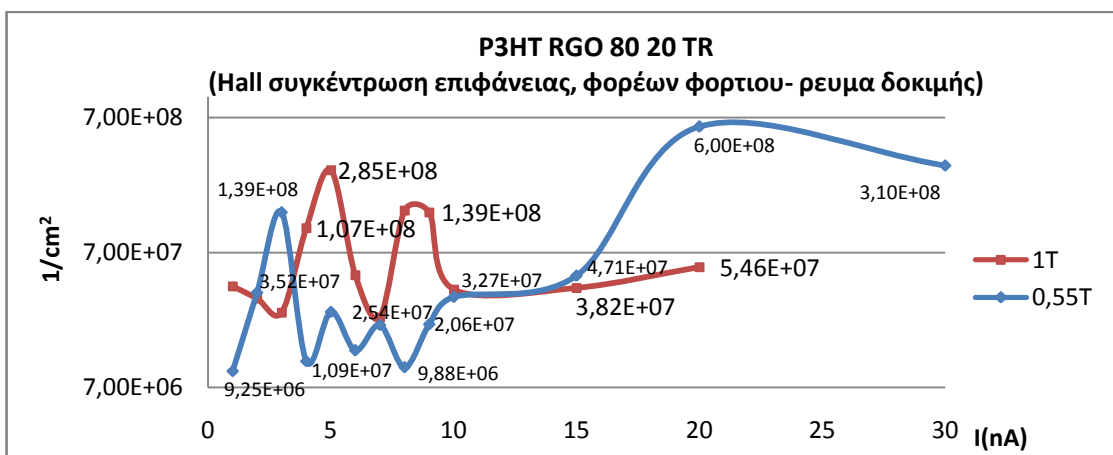
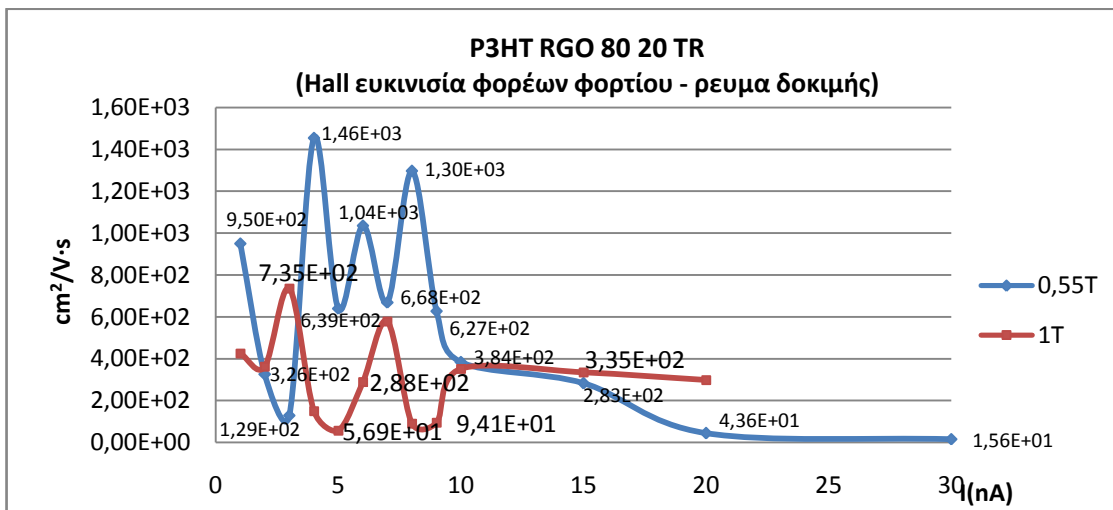


Παρά την ομοιότητα που εμφανίζεται στη συμπεριφορά σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα (P3HT RGO 80% 20% KOH), οι χαρακτηριστικές VI αυτής της διάταξης επαφών - δείγματος δε καταγράφονται με επιτυχία αυτή τη φορά. Εμφανίζεται αρκετά υψηλό φράγμα δυναμικού.

#### 4.2.7 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 80%P3HT και 20%RGO (θερμική αναγωγή)



Αν εξαιρεθεί η τελευταία μέτρηση στα 30nA, αυτό το δείγμα συγκαταλέγεται στα λίγα που εμφάνισαν ομαλή συμπεριφορά όσον αφορά την αντίσταση επιφάνειας. Δεν έγινε λήψη αρκετών μετρήσεων στο άνω τμήμα της κλίμακας ρεύματος και ως εκ τούτου δε μπορεί να μειωθεί η πιθανότητα εμφάνισης τυχαίου σφάλματος σε εκείνη τη περιοχή.



Παρά τη σχετική σταθερότητα που παρουσιάζει η αντίσταση επιφάνειας, οι υπολογισμοί που βασίζονται στο δυναμικό Hall, εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις, κυρίως στις χαμηλότερες εντάσεις ρεύματος. Η εντελώς αντίθετη μονοτονία μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων 0.55T και 1T, φανερώνει την έντονη παρουσία σφάλματος.

Παρατίθεται μέτρηση με ρεύμα δοκιμής 9nA ως αντιπροσωπευτικό δείγμα.

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-11-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: 80\_20\_TR    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 9.00 nA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 100 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
2074.020	-2473.200	537.704	665.010	339.000
1504.540	2078.370	-2122.880	166.515	34.259

CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-618.612	-1765.200	-1893.580	1034.860	2469.180
1063.030	1636.090	1492.610	-147.430	278.154

### RESULT

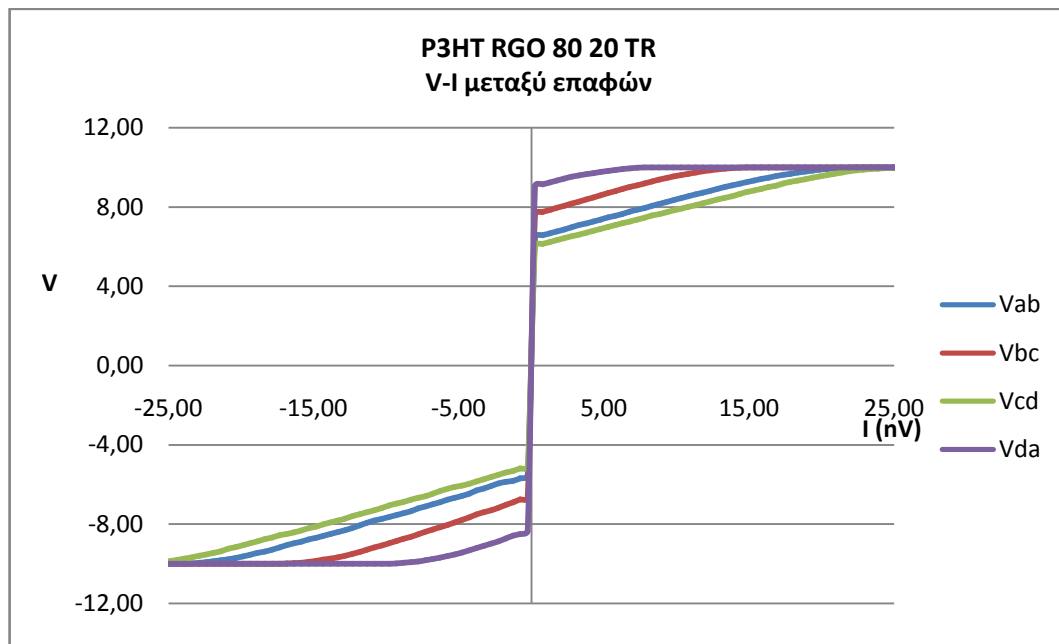
Bulk concentration = 2.056E+12 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = 2.056E+7 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 6.272E+2 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 2.065E-4 [ 1/Ω cm ]
Resistivity = 4.842E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = 3.037E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = 9.786E+5 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = 5.095E+6 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 2.072E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = 1.846E-1

OPERATING DESCRIPTION:    PROGRESS [%]:

[GoTo IV CURVE](#)

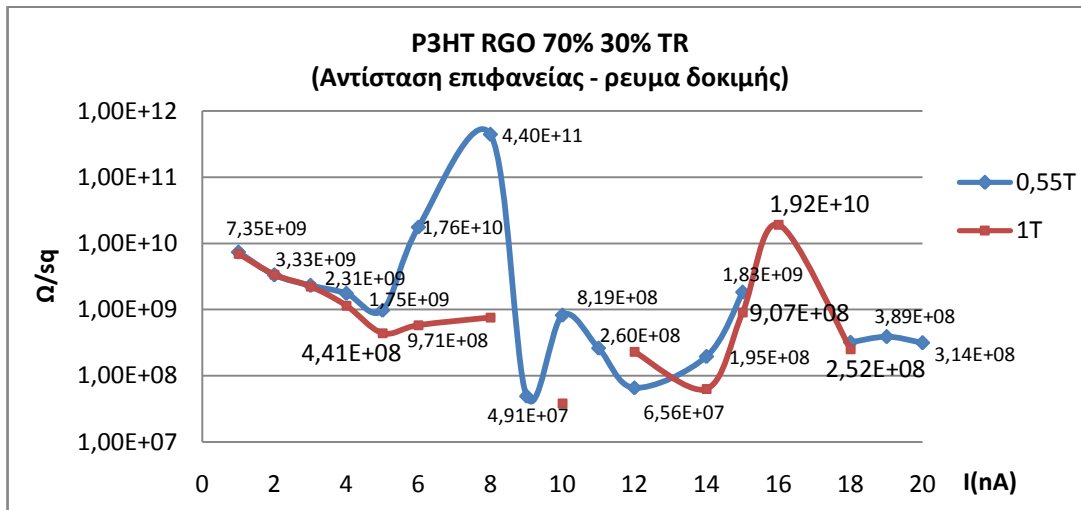
[COM.TEST](#)   [MEASURE](#)   [STOP](#)   [CLEAR](#)   [CALCUL](#)   [LOAD](#)   [SAVE](#)   [PRINT](#)   [CLOSE](#)   [HELP](#)

Παρουσιάζεται η τυπική συμπεριφορά για τη συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων δοκιμών, όπου το φράγμα δυναμικού των επαφών σε συνδυασμό με την ανομοιομορφία του δείγματος προκαλεί συχνά μη αναμενόμενες τιμές μετρούμενης τάσης. (πχ επαφές AB)

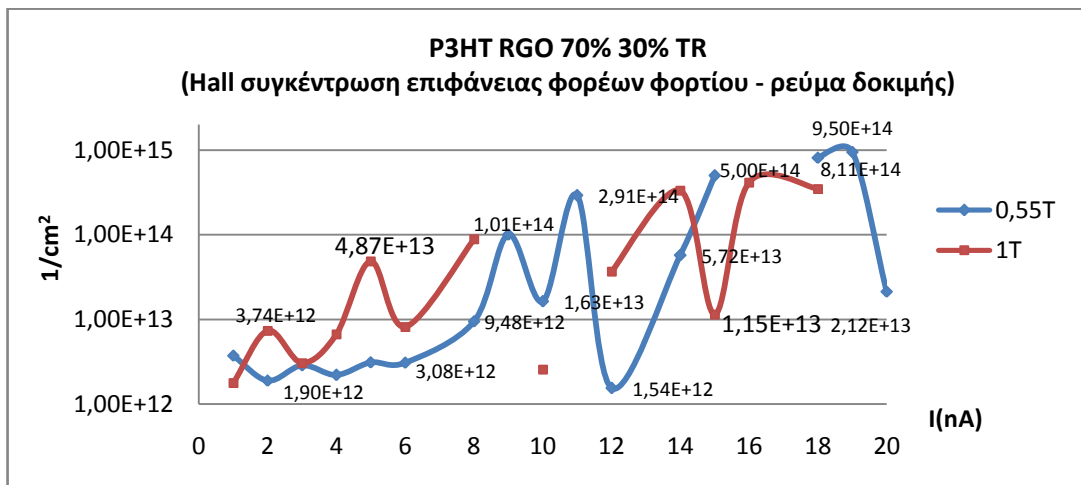
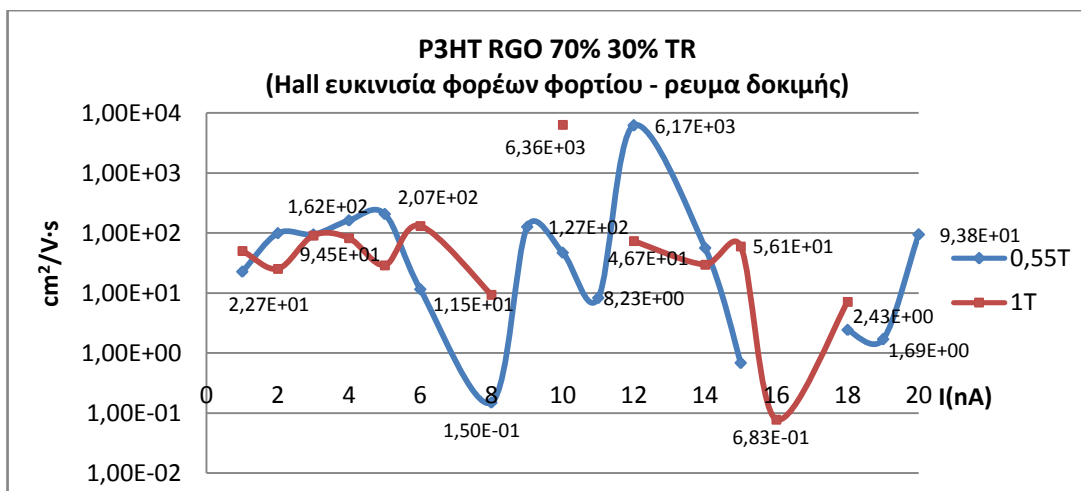


Με δεδομένη την ύπαρξη φράγματος δυναμικού, οι χαρακτηριστικές V-I της διάταξης είναι ικανοποιητικές. Τουλάχιστον για διάστημα 7nA και οι τέσσερις συνδυασμοί επαφής παρουσιάζουν κλίση περίπου ανάλογη με την ειδική αντίσταση του μετρούμενου δοκιμίου.

#### 4.2.8 Μετρήσεις δοκιμίου με κάλυψη 80%P3HT και 20%RGO (θερμική αναγωγή)



Αντίθετα με το αμέσως προηγούμενο δείγμα, (P3HT RGO 80% 20%), εδώ παρουσιάζονται πολύ έντονες μεταβολές στην αντίσταση κατά τη πορεία των μετρήσεων. Οι μεγάλες διαφορές στη τιμή της αντίστασης κατά την επανάληψη των μετρήσεων για διαφορετικό μαγνητικό πεδίο, φανερώνει πολύ μεγάλη επιρροή σφάλματος.



Αν και εμφανίζεται έντονη διακύμανση στις υπολογιζόμενες τιμές ευκινισίας και συγκέντρωσης φορέων φορτίου, η σειρά μετρήσεων μπορεί να αντιπροσωπευτεί από τον μέσο όρο τους, καθώς σχεδόν όλες οι τιμές του δείγματος περιστρέφονται γύρω από μια ενδιάμεση περιοχή τιμών.

Παρατίθεται μέτρηση με ρεύμα δοκιμής 11nA ως αντιπροσωπευτικό δείγμα.

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM ( HMS-3000 VER 3.51.5)

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 04-16-2013    USER NAME: Daskalopoulos

SAMPLE NAME: 70\_30\_TR    COM PORT: COM1    TEMP: 300K

I = 11.00 nA    DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um]    B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
270.047	-2933.490	-4112.620	4659.490	4589.030
-3311.690	1471.930	-2004.460	2861.210	2799.600
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-999.424	-3044.510	-143.838	-1818.410	-1788.830
-443.501	5049.580	2874.930	-1757.410	-1729.350

### RESULT

Bulk concentration = 2.913E+14 [ / cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = 2.913E+9 [ / cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 8.230E+0 [ cm <sup>2</sup> / Vs ]	Conductivity = 3.841E-4 [ 1/Ω cm ]
Resistivity = 2.603E+3 [ Ω cm ]	Average Hall Coefficient = 2.143E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]
A-C Cross Hall Coefficient = 3.657E+4 [ cm <sup>3</sup> / C ]	B-D Cross Hall Coefficient = 6.281E+3 [ cm <sup>3</sup> / C ]
Magneto-Resistance = 4.511E+8 [ Ω ]	Ratio of Vertical / Horizontal = -3.722E-1

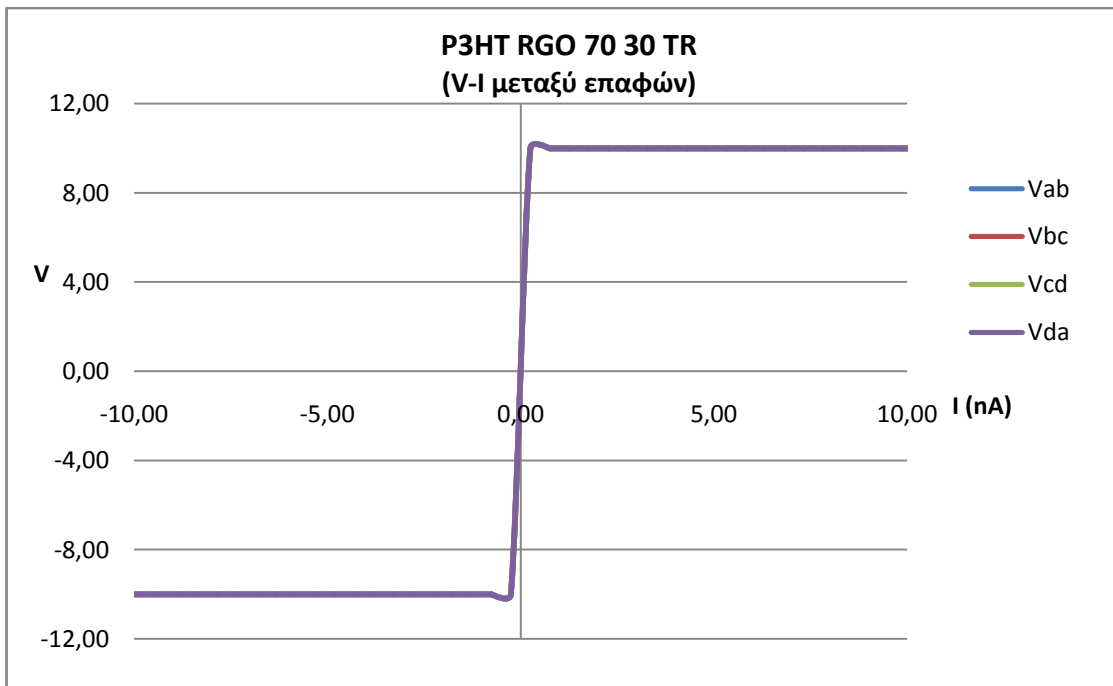
OPERATING DESCRIPTION

PROGRESS [%]

[GoTo IV CURVE](#)

COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CALCUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

Για άλλη μια φορά παρουσιάζονται έντονες αποκλίσεις από την επιθυμητή συμπεριφορά στη μετρούμενη τάση μεταξύ των επαφών. (κυρίως AB - CD).

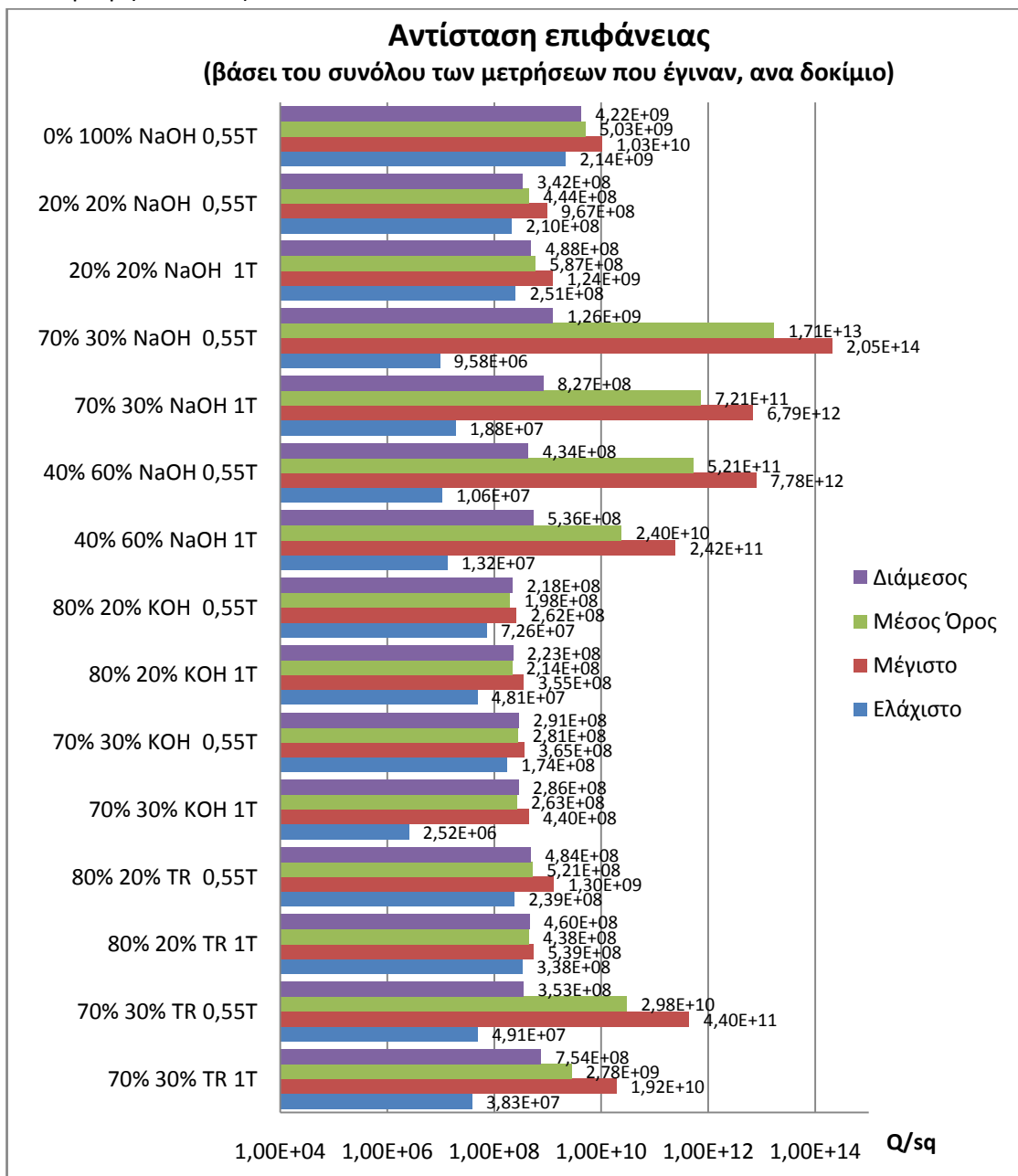


Αν και ολοκληρώθηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας - Hall για ρεύμα δοκιμής ως 20nA, εντούτοις ο V-I χαρακτηρισμός της διάταξης δεν ήταν επιτυχής. Οι επαφές εμφανίζουν υψηλό φράγμα δυναμικού, εξαντλώντας το όριο τάσης τροφοδοσίας του δοκιμίου.

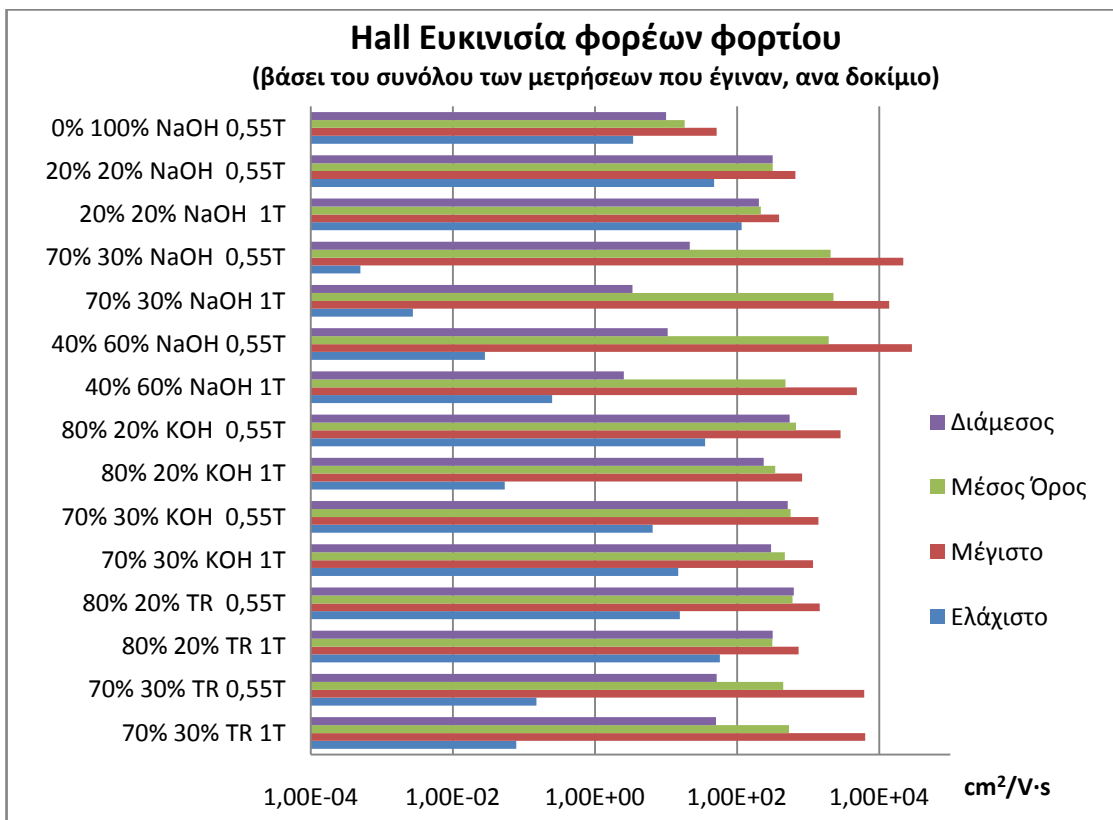
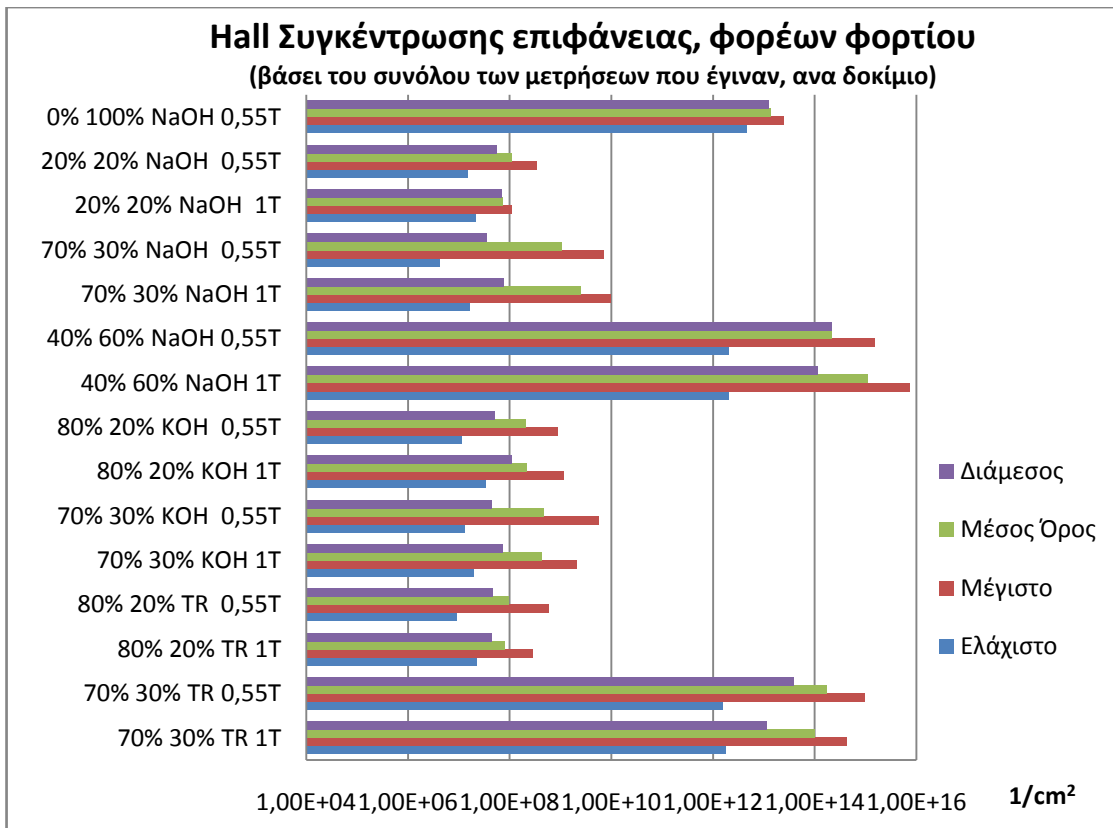
#### 4.2.9 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Τα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζουν τη συνολική συμπεριφορά των μετρήσεων που έγιναν, σε κάθε δοκίμιο, στο εύρος ρεύματος δοκιμής που επετεύχθητε ανά περίπτωση. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η διεξαγωγή των μετρήσεων δεν επιδίωκε αρχικά τη στατιστική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων. Εξ' αιτίας αυτού, αλλά και της δυσκολίας που εμφάνιζαν κάποια δείγματα στη μέτρηση, δεν έγινε η λήψη το ίδιου πλήθους μετρήσεων για όλα τα δείγματα. Έτσι, τα συγκεκριμένα αποτελέσματα εξυπηρετούν μόνο σαν μια χοντρική απεικόνιση των χαρακτηριστικών του κάθε δείγματος.

(Ονοματολογία δοκιμίου: % κάλυψης Ρ3ΗΤ % κάλυψης RGO, μέσο αναγωγής, μαγνητικό πεδίο μετρήσεων Hall)



Τα δείγματα που παρουσιάζουν τις μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ διάμεσου και μέσου όρου, προσεγγίζουν μία κανονική κατανομή τιμών. Σε αυτή τη περίπτωση, είναι ασφαλές να θεωρηθεί ο μέσος όρος ως αντιπροσωπευτική τιμή μέτρησης για το δείγμα. Πάντα όμως σαν μετρώ σύγκρισης με τα υπόλοιπα δείγματα που μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες, και όχι ως απολυτή τιμή.

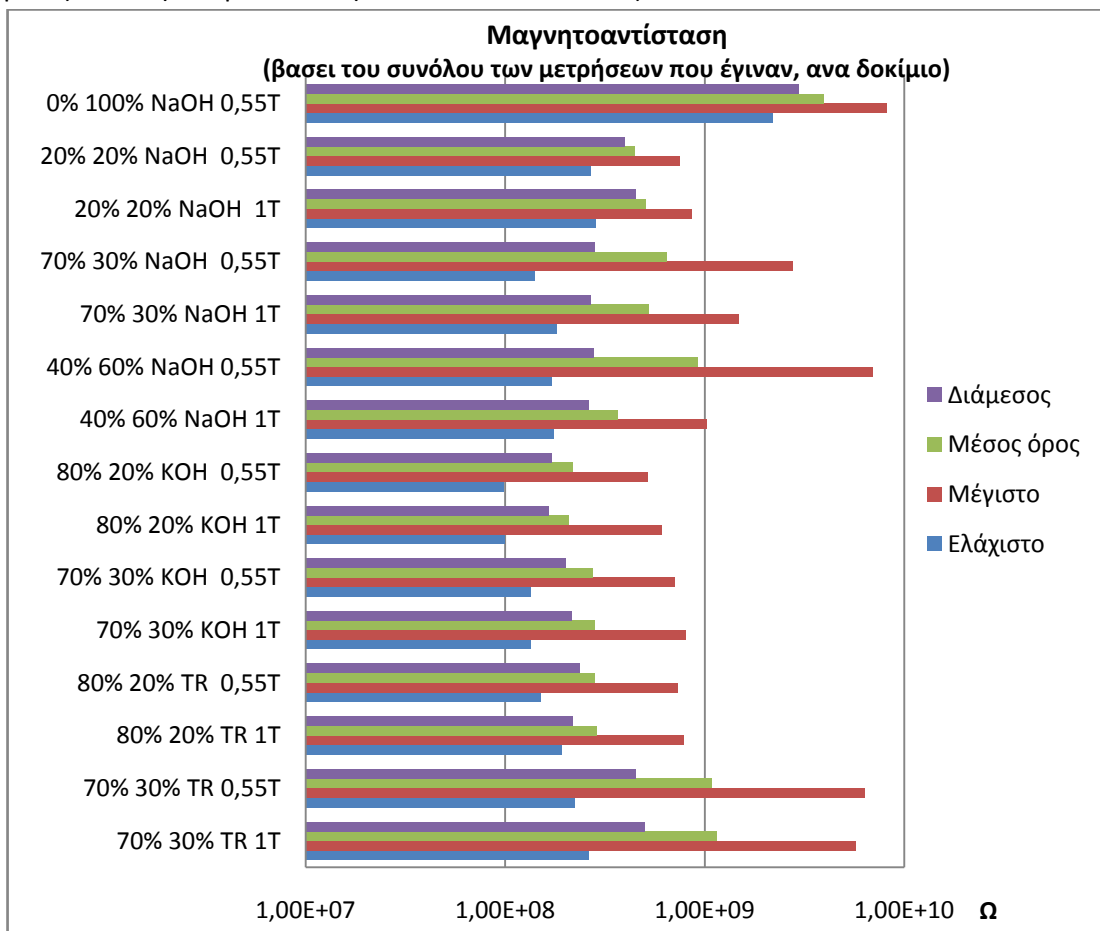


Ο σκοπός των γραφημάτων είναι η σύγκριση της σταθερότητας μεταξύ των μετρήσεων σε κάθε δείγμα. Οι απόλυτες τιμές δεν εμφανίζουν ενδιαφέρον (αν και έχουν αναφερθεί νωρίτερα), καθώς κυβερνώνται από έντονα σφάλματα. Συγκεκριμένα η ευκινησία φορέων φορτίου, περιλαμβάνει πολλαπλάσιο σφάλμα, καθώς εξάγεται από υπολογισμό που περιλαμβάνει τη Hall συγκέντρωση φορέων φορτίου, και την υπολογιζόμενη αντίσταση επιφάνειας του δείγματος.



Με δεδομένη την ύπαρξη έντονου σφάλματος, οι αιτίες του οποίου θα αναφερθούν λίγο παρακάτω, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, σε σχέση με την επίδραση των αναλογιών κάλυψης P3HT και RGO.

Σε γενικές γραμμές, τα δοκίμια που περιελάμβαναν οξείδια του γραφενίου ανοιγμένα σε υδροξείδιο του Καλίου (KOH), εμφάνισαν τη πιο σταθερή συμπεριφορά κατά τη μέτρηση αγωγιμότητας. Ενώ το δοκίμιο με 80% P3HT και 20% RGO, εμφάνισε τη χαμηλότερη τάση φράγματος δυναμικού (σελ 68), και επέτρεψε το υψηλότερο ρεύμα δοκιμής (40nA) σε σχέση με τα υπόλοιπα οκτώ δείγματα. Αντίστοιχη συμπεριφορά (σχετικά χαμηλό φράγμα δυναμικού - σταθερότητα μετρήσεων) εμφάνισε και το δείγμα με την ίδια αναλογία κάλυψης P3HT - RGO (80% 20%) με θερμικά ανοιγμένο οξείδιο του γραφενίου (σελ 72). Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του δείγματος P3H2 RGO 70% 30% NaOH, αφού, παρά τις έντονες διακυμάνσεις στις υπολογιζόμενες τιμές επιφανειακής αντίστασης και συγκέντρωσης - ευκινησίας φορέων φορτίου, παρουσίασε σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά κατά την επανάληψη της σειράς των μετρήσεων για διαφορετικής έντασης μαγνητικό πεδίο. (σελ 63) Το χαρακτηριστικό για το οποίο όλα τα δείγματα εμφάνισαν παρόμοια συμπεριφορά, ήταν αυτό της μαγνητοαντίστασης. Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να είναι μια ένδειξη παρουσίας φορέων φορτίου στο εσωτερικό του νανοσύνθετου υλικού, που εμφανίζουν πολύ διαφορετικές τιμές ευκινησίας. (Η υπόθεση βασίζεται στη θεωρία του κεφαλαίου 2.1.10 - σελ 29)



Παρατηρείται ότι στα περισσότερα δοκίμια, η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην αγωγιμότητα παραμένει στα ίδια επίπεδα. Αυτή η μέτρηση εξάγεται βάσει του λόγου των μετρούμενων τιμών αντίστασης με και χωρίς μαγνητικό πεδίο, χωρίς άμεση εξάρτηση από την απολυτή τιμή μέτρησης.

#### 4.2.10 Παράγοντες που επηρέασαν αρνητικά την ακρίβεια των μετρήσεων.

##### *Φράγμα δυναμικού επαφών*

Όπως παρατηρήθηκε κατά τη διαδικασία των μετρήσεων, δεν επετεύχθητε ωμική επαφή ηλεκτροδίου, με κανένα δοκίμιο. Αυτός είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που καθιστούν το σύνολο των μετρήσεων εντελώς αναξιόπιστο. Αιτία αυτής της συμπεριφοράς είναι η χρήση ακαταλλήλου αγώγιμου υλικού για τη δημιουργία επαφών στην επίστρωση του νανοσύνθετου πολυμερούς P3HT - ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου RGO. Ο μηχανισμός αγωγής των συζευγμένων πολυμερών, βασίζεται στη μετακίνηση οπών, καθιστώντας αποτελεσματικότερη τη p-τύπου νόθευση. Γι αυτό το λόγο, εμφανίζεται η δυσκολία δημιουργίας ωμικής επαφής με μέταλλο, όπως αναφέρθηκε στο κεφαλαίο 2.1.4. Για να επιτευχθεί η ωμική επαφή με ημιαγωγό τύπου p, θα πρέπει το έργο εξόδου (work function) του μετάλλου να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα της ενέργειας αποχώρησης ηλεκτρονίου στο κενό (electron affinity) και του ενεργειακού διακένου.

Τα τυπικά χαρακτηριστικά του P3HT (Poly3-hexylthiophene) περιλαμβάνουν: ενέργεια αποχώρησης ηλεκτρονίου στο κενό (electron affinity) από 3,1 ως 3,5 eV και ενεργειακό χάσμα μεταξύ LUMO - HOMO από 1,7 ως 2,1 eV. Στη ιδανικότερη περίπτωση για eX, 3,1eV και  $E_g$  1,7eV, απαιτείται μέταλλο με έργο εξόδου τουλάχιστον 4,8eV, για να επιτευχθεί ωμική επαφή. Οι νιφάδες γραφενίου εμφανίζουν επίσης κοντινό έργο εξόδου (4,5 - 5 eV). Το πρόβλημα έγκειται στο ότι δεν υπάρχουν πολλά μέταλλα με αρκετά υψηλό έργο εξόδου. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις μετάλλων που χρησιμοποιούνται κατά τις εργαστηριακές δοκιμές για τη δημιουργία ωμικών επαφών σε αγώγιμα πολυμερή είναι: ο χρυσός (Au) με  $\phi \sim 5,1\text{eV}$ , ο λευκόχρυσος (Pt) με  $\phi \sim 5,6\text{eV}$  και το παλλάδιο (Pd) με  $\phi \sim 5,55\text{eV}$ . Ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις όμως το τελικό έργο εξόδου του μετάλλου εξαρτάται από τη κατεργασία, αλλά και την αλληλεπίδραση με το απέναντι υλικό επαφής. Για παράδειγμα, ο άργυρος (Ag) έχει εμφανίσει έργο εξόδου ύψους 4,64 ως 4,81eV, μετά από επιταξιακή εναπόθεση και παρατεταμένη διαδικασία ανόπτησης (annealing) σε υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να επιτευχθεί μονοκρυσταλλική δομή με υψηλή πυκνότητα επιφάνειας ([100]faces - crystallography planes). Όμως, ακόμα και στη περίπτωση ύπαρξης μονοκρυσταλλικής δομής, το έργο εξόδου του αργύρου κατά την επαφή με άλλα υλικά, μειώνεται ακόμα και κάτω από τη τυπική τιμή των  $\sim 4,26\text{eV}$ .

Για τη δημιουργία επαφών στα δοκίμια, χρησιμοποιήθηκε παστά αργύρου υψηλής αγωγιμότητας. Το έργο εξόδου του αργύρου σε αυτή τη μορφή αναμένεται να είναι χαμηλότερο από τα  $\sim 4,26\text{eV}$  που εμφανίζονται τυπικά στη μονοκρυσταλλική δομή του. Ως εκ τούτου, η εμφάνιση ανορθωτικών επαφών με την επιφάνεια του νανοσύνθετου P3HT - RGO αποτελεί φυσικό επόμενο.

Η χρήση μετάλλου για την άμεση επαφή πάνω στον οργανικό ημιαγωγό, δεν είναι η μόνη λύση όμως. Κατά την ανάπτυξη των διατάξεων με οργανικούς ημιαγωγούς, έχουν αναπτυχθεί επίσης πολυμερή αποτελούμενα από συνδυασμό μονομερών, που εμφανίζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα και αρκετά υψηλό έργο εξόδου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το PEDOT:PSS, περιλαμβάνοντας: σουλφονικό νατρίου πολυστυρένιο, που αναλαμβάνει τη μεταφορά αρνητικών φορτίων, και πολυθειοφένη που αναλαμβάνει τη μεταφορά θετικών φορτίων. Με τυπικό έργο εξόδου τα 5,2eV και αντίσταση επιφάνειας

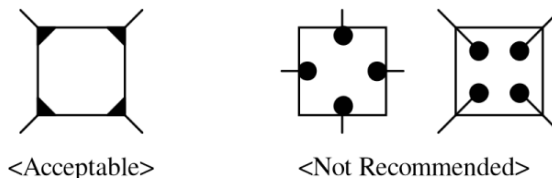
από 10 ως 300  $\Omega/\text{sq}$ , η χρήση του είναι ευρέως διαδεδομένη στη κατασκευή διαφανών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται πχ, σε οθόνες αφής, οργανικές φωτοδιόδους (OLED), οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, κ.α.

Επίσης, αξιοποιώντας τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ωμικών επαφών σε ανόργανους ημιαγωγούς p-τυπου, με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν πολυεπίπεδες επαφές από διαφορετικά υλικά (μέταλλα και πολυμερή) με γειτονικές τιμές έργου εξόδου, που επιτρέπουν τη σταδιακή προσαρμογή του ηλεκτροχημικού δυναμικού κατά μήκος της επαφής. Κατ' αυτό το τρόπο είναι δυνατόν να επιτευχθεί επαφή με σχετικά χαμηλό φράγμα δυναμικού, σε οργανικούς ημιαγωγούς που εμφανίζουν υψηλό ενεργειακό διάκενο μεταξύ HOMO - LUMO ή/και υψηλή ενέργεια αποχώρησης ηλεκτρονίου στο κενό (electron affinity).

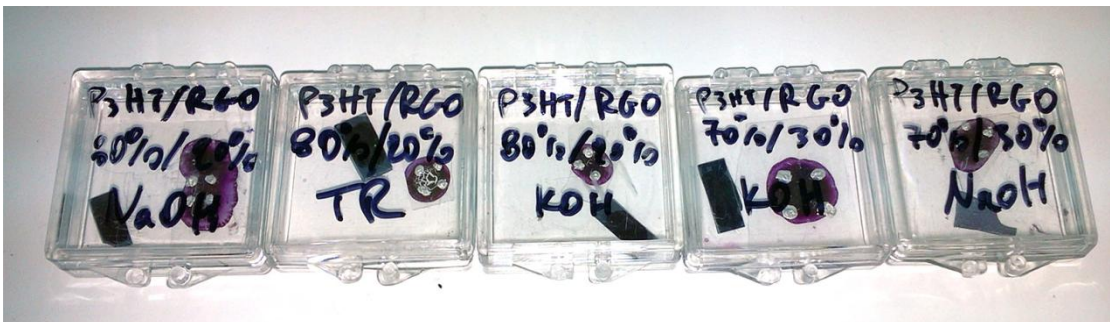
### *Ανομοιομορφία επίστρωσης ενεργού υλικού στα δοκίμια.*

Υπενθυμίζονται οι προϋποθέσεις στις οποίες βασίζεται η τεχνική μέτρησης που ανέπτυξε ο Van der Pauw:

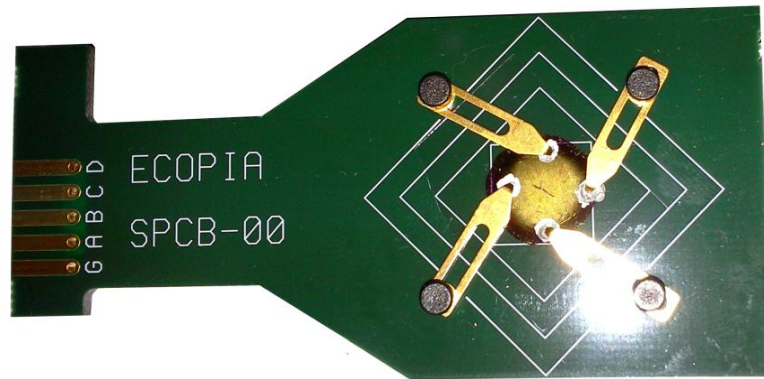
- Το μετρούμενο δείγμα θα πρέπει να είναι επίπεδο, με σταθερό πάχος και αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερο από το μήκος και το πλάτος του.
- Το υλικό που αποτελεί το δείγμα θα πρέπει να είναι ομοιογενές και ισότροπο.
- Η επιφάνεια του δείγματος θα πρέπει να είναι ενιαία, χωρίς τρύπες ή κενά.
- Οι επαφές θα πρέπει τοποθετούνται στις άκρες της επιφάνειας του δείγματος.
- Η επιφάνεια που θα καταλαμβάνει η κάθε επαφή, θα πρέπει να είναι τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη από την επιφάνεια του δείγματος.



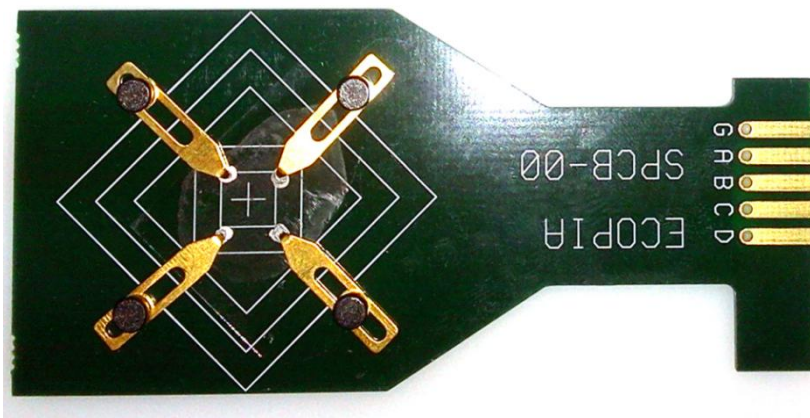
Η ασάφεια των ορίων του ενεργού υλικού, αλλά και η μικρή επιφάνεια που καταλαμβάνει, έχει ως αποτέλεσμα τη αναγκαστικά μη προτεινόμενη τοποθέτηση των επαφών. (μετατόπιση προς το κέντρο του δείγματος, αυξημένη επιφάνεια επαφής σε σχέση με το μέγεθος του δείγματος) Επίσης δεν μπορεί να εξασφαλιστεί ή ομοιογένεια του δείγματος, αλλά ούτε και η απουσία κενών στην επιφάνεια του. Αυτές οι συνθήκες καθιστούν εξ αρχής αναποτελεσματική τη μέθοδο μετρήσεων αγωγιμότητας και επίδρασης πεδίου Hall.



Πέντε από τα οκτώ δείγματα που μετρήθηκαν συνολικά.



Εικόνα τοποθέτησης δοκιμίου (P3HT-RGO 70% 30% KOH). Η χρήση σημειακού φωτισμού LED για το φωτισμό του αντικειμένου, δεν ευνοεί την ακρίβεια των χρωμάτων, αλλά δίνει έμφαση στην οπτική ανομοιομορφία του δείγματος.



Εικόνα τοποθέτησης δοκιμίου (100% RGO). (Ανεβασμένη αντίθεση και κορεσμός χρωμάτων) Παρατηρείται η εντελώς ακατάλληλη τοποθέτηση ηλεκτροδίων. Αυτό εν μέρει στα ασαφή όρια της εναπόθεσης αλλά και στις αποτυχημένες προσπάθειες μέτρησης που είχαν προηγηθεί λίγο νωρίτερα, οδηγώντας τη μετακίνηση των επαφών προς το κέντρο του δείγματος.



Παρατηρείται το δείγμα με 40% κάλυψη P3HT και 60% κάλυψη RGO. Οι ρωγμές και γενικότερα οι ανομοιομορφίες της επιφάνειας δεν επιτρέπουν τον αξιόπιστο χαρακτηρισμό Hall του δείγματος, αλλά ούτε και τη μέτρηση αγωγιμότητας με τη τεχνική του Van der Pauw. Σε αυτή τη περίπτωση, η αγωγιμότητα μπορεί να προσεγγιστεί ακριβέστερα, αξιοποιώντας τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών εν σειρά, με πολύ μικρά διαστήματα μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο κεφαλαίο 2.2.1.

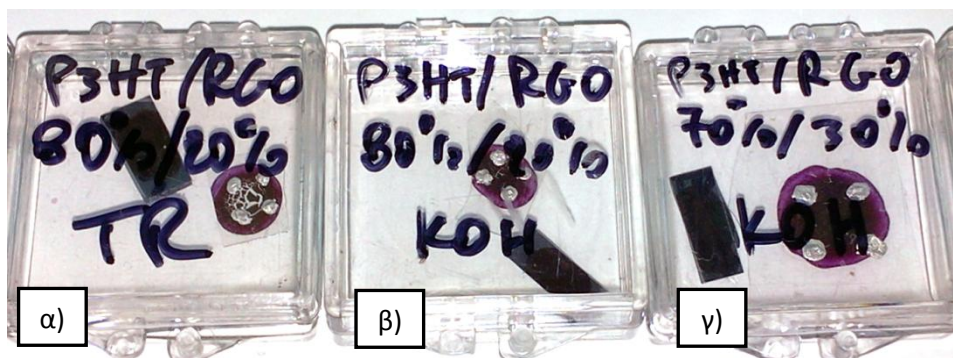


#### 4.2.11 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Οι παράγοντες ισχυρού σφάλματος μετρήσεων που αναφέρθηκαν νωρίτερα, δεν επιτρέπουν την αξιοποίηση αυτών των αποτελεσμάτων, για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμών. Εντούτοις, χωρίς να αξιοποιούνται οι απόλυτες μετρούμενες τιμές, αλλά παρακολουθώντας τη συνολική εικόνα που αποκομίστηκε κατά τη διάρκεια της μέτρησης, (επίτευξη μεγίστου ρεύματος δοκιμής, καμπύλες V-I μεταξύ επαφών) μπορεί να γίνει ποιοτική αξιολόγηση μεταξύ των δοκιμών.

Την επίτευξη επαφών με το χαμηλότερο φράγμα δυναμικού, επέτρεψαν τα δοκίμια με 80% κάλυψη P3HT - 20% κάλυψη RGO όπου η αναγωγή του οξειδίου γραφενίου επετεύχθηκε με θερμική αναγωγή (TR) αλλά και χρήση υδροξειδίου του καλίου (KOH), ανά περίπτωση. Αυτή η συμπεριφορά συνοδεύτηκε από υψηλότερες τιμές ρεύματος δοκιμής σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ αυτών των δυο δοκιμών, αυτό που περιελάμβανε θερμικά ανοιγμένα οξείδια γραφενίου εμφάνισε σταθερότητα αλλά και επαναληψιμότητα στις μετρήσεις αγωγιμότητας, με την επανάληψη 10 μετρήσεων από 2 ως 15nA να επιφέρει πρακτικά τα ίδια αποτελέσματα. Όμως δε παρουσιάστηκε η ίδια συμπεριφορά στις μετρήσεις που βασίζονταν στο φαινόμενο Hall. Αντίστοιχα, το δοκίμιο με ίδια ποσοστά κάλυψης P3HT-RGO και αναγωγή οξειδίων του μέσω υδροξειδίου του καλίου (KOH), εμφάνισε ως επί το πλείστον σχετικά σταθερές τιμές σε όλα τα μετρούμενα μεγέθη (ευκινησία - συγκέντρωση φορέων - αγωγιμότητα), κατά την επανάληψη των μετρήσεων για διαφορετικά ρεύματα δοκιμής. Επίσης σχετικά ικανοποιητική συμπεριφορά εμφάνισε το δοκίμιο με 20% κάλυψη P3HT - 20% κάλυψη RGO, όπου η αναγωγή του οξειδίου γραφενίου έγινε σε υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ενώ αντίστοιχα εμφάνισε ικανοποιητική επαναληψιμότητα στις μετρήσεις.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι άνω παρατηρήσεις αφορούν τα συγκεκριμένα δοκίμια που μετρήθηκαν. Οι μεγάλες μορφολογικές διαφορές που παρουσιάζουν μεταξύ τους, τόσο στη γεωμετρία της επιφάνειας, όσο και στην ανομοιογένεια των επιστρώσεων, μπορούν να αποτελέσουν καθοριστικό παράγοντα στην αγωγή συμπεριφορά των δοκιμών.



Τα δείγματα α , β επέτρεψαν σχετικά υψηλά ρεύματα δοκιμής κατά τις μετρήσεις αγωγιμότητας και Hall effect, ενώ επίσης επέτρεψαν μια σχετικά ικανοποιητική καταγραφή V-I καμπυλών. Όμως, το δοκίμιο α εμφανίζει έντονα κενά στην επιστροφή του, επιτρέποντας τη ροή ρεύματος αποκλειστικά στη περιφέρεια της επιφάνειας του, κάτι που έρχεται σε πλήρη σύγκρουση με τις προϋποθέσεις που απαιτεί η μέθοδος μετρήσεων του Van der Pauw. Κατ αυτό το τρόπο, η καλύτερη συμπεριφορά που επέδειξε το δείγμα β, θα μπορούσε να κυρίως στη υψηλότερη ομοιογένεια επιστρώσεως. Από την άλλη, το δοκίμιο γ εμφάνισε επίσης αρκετά καλή ομοιογένεια επιστρώσεως, αλλά δεν επέτρεψε τη λήψη V-I μεταξύ επαφών, και κατά συνέπεια δεν εμφάνισε σταθερότητα στις μετρήσεις.

### *Προτάσεις βελτίωσης διαδικασίας των ηλεκτρικών μετρήσεων.*

Σε περίπτωση που κριθεί απαραίτητο να επαναληφθούν μετρήσεις αγωγιμότητας σε δείγματα ίδιας μορφολογίας, θα πρέπει να προτιμηθεί η μέθοδος των τεσσάρων επαφών στη σειρά. Η θεωρία στην οποία βασίζεται η διάταξη τεσσάρων επαφών στη σειρά, στηρίζει το μοντέλο υπολογισμών καθαρά και μόνο στην απόσταση μεταξύ των επαφών, με ιδανική συνθήκη τη τοποθέτηση τους σε επιφάνεια άπειρων διαστάσεων. Πρακτικά, αρκεί η απόσταση μεταξύ των επαφών να είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη σε σχέση με τις δυο διαστάσεις της επιφάνειας. Με ικανό περιορισμό των αποστάσεων μεταξύ των επαφών, αλλά και τη χρήση κατάλληλου διορθωτικού παράγοντα, όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 2.2.1 (σελ 30), μπορούν να ληφθούν αντιπροσωπευτικές μετρήσεις αντίστασης επιφάνειας. Θα πρέπει όμως σε κάθε περίπτωση, ανάλογα με το έργο εξόδου του μετρούμενου υλικού, να γίνει η ανάλογη επιλογή υλικού επαφών. Με την επανάληψη των μετρήσεων σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου, ακόμα και αν αυτά παρεκκλίνουν από την θεωρητικά ιδανική τοποθέτηση στο κέντρο του δείγματος, θα μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητική ακρίβεια μετρήσεων.

Αν απαιτείται η λήψη μετρήσεων που βασίζονται στο φαινόμενο Hall, και ιδιαίτερα στη μέθοδο του Van der Pauw, θα πρέπει να γίνουν οι κατάλληλες ενέργειες έτσι ώστε να καλύπτονται οι προϋποθέσεις στις οποίες βασίζεται το θεωρητικό μοντέλο. Η επιστροφή στην επιφάνεια των δοκιμίων θα πρέπει να γίνει με όποια μέθοδο επιτρέπει την ομοιόμορφη κατανομή. (πχ φυγοκεντρική επιστροφή ή spin coating) Επίσης η επιστροφή θα πρέπει να εξαντλεί τα όρια της επιφάνειας του δοκιμίου, επιτρέποντας τη τοποθέτηση των επαφών σε όσο το δυνατόν ακραίες θέσεις, χωρίς να διατρέχεται ο κίνδυνος μη επαφής με το υλικό της επιστροφής. Αποσκοπώντας στην ελαχιστοποίηση χρήσης συντελεστών διόρθωσης από το εκάστοτε σύστημα μέτρησης Hall, και με δεδομένη την αυστηρότητα που απαιτεί η διαμόρφωση δοκιμίων για αυτή τη περίπτωση μετρήσεων, προτείνεται η κατασκευή δοκιμίων με πανομοιότυπες διαστάσεις και γεωμετρικά χαρακτηριστικά.

Εκτεταμένη μελέτη θα πρέπει να προηγείται της διαδικασίας των μετρήσεων, έτσι ώστε να επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος δημιουργίας επαφών στο δείγμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις υλικών που εμφανίζουν συμπεριφορά p-τυπου ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό διάκενο, ίσως απαιτηθεί η εναπόθεση πολυεπίπεδων επαφών πχ (PEDOT PSS - μετάλλου) έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ωμική συμπεριφορά της διάταξης. Πρόκληση θα αποτελέσει η δημιουργία πολυεπίπεδων επαφών σε δοκίμια περιορισμένης επιφάνειας, που θα ικανοποιούν τις απαιτούμενες προϋποθέσεις της μεθόδου του Van der Pauw.

## Αναφορές - βιβλιογραφία

1. **Principles of Semiconductor Devices** B. Van Zeghbroeck
2. **Near equilibrium transport** Nanohub.org - Purdue University
3. **Physics of semiconductor devices** Philip K. Roy
4. **Semiconductor Material and Device Characterization** Dieter K. Schroder
5. **Μικροηλεκτρονική (Τομος Α)** Richard C. Jaeger
6. **An introduction to materials engineering and science** Brian S Mitchell
7. **Φυσική και τεχνολογία** Ι.Ε. Φραγκιαδακης
8. **Aluminum Gallium Nitride UV Optoelectronic Devices: Device Design** Kathryn A. Minder
9. **Electrical Properties Of Polymers** Anthony R. Blythe
10. **Τεχνολογία Υλικών** Κ.Ε. Σαββάκης
11. [www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd155.pdf](http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd155.pdf)
12. **MIT OPEN COURSWARE** 13. **Band Theory of Solids** 14. **Semiconductors**  
<http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-091sc-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2010/electronic-materials/13-band-theory-of-solids/>
13. <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/devices/hetrojunction/ohmic/>
14. <http://www.ee.sc.edu/personal/faculty/simin/ELCT871/11%20Ohmic%20contacts.pdf>
15. <http://www.stanford.edu/class/ee311/NOTES/Contacts.pdf>
16. <http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-Teaching-modules/A007-Specific-contact-resistance.pdf>
17. [http://www.nist.gov/pml/div683/hall\\_effect.cfm](http://www.nist.gov/pml/div683/hall_effect.cfm)
18. [http://www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/BandMT\\_11.pdf](http://www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/BandMT_11.pdf)
19. [http://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_affinity](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_affinity)
20. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Periodic\\_Table\\_of\\_the\\_Elements/Electron\\_Affinity](http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Periodic_Table_of_the_Elements/Electron_Affinity)
21. [http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic\\_band\\_structure](http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure)
22. [http://en.wikipedia.org/wiki/Effective\\_mass\\_%28solid-state\\_physics%29](http://en.wikipedia.org/wiki/Effective_mass_%28solid-state_physics%29)
23. [http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic\\_and\\_nuclear\\_physics/4\\_3/4\\_3.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_3/4_3.html)
24. <http://memscentral.com/courses/lecture8-interconnects.pdf>
25. <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/27056.pdf>
26. <http://www.hpl.hp.com/techreports/95/HPL-95-60.pdf>



27. <http://jarilloherrero.mit.edu/research/gated-bilayer-graphene/>
28. <http://www.mbe-kompo.de/products/ebeam/ebv.html>
29. <http://www.grand-project.eu/>
30. <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
31. <http://www.nanotechnik.com/electrical-characterization.html>
32. **Tuneable electronic properties in graphene** M.F. Craciuna, S. Russob, M. Yamamoto, S. Taruchac
33. **Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene**  
Xinran Wang, Scott Tabakman and Hongjie Dai
34. **The reduction of graphene oxide** Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng
35. **Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition** László P Biró and Philippe Lambin
36. **Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes** Qian Liu, Jianbo Shi, Lixi Zeng, Thanh Wang, Yaqi Cai, Guibin Jiang
37. **Electrical Properties Of Polymers** Anthony R. Blythe
38. **Graphene-based polymer nanocomposites** Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff
39. **Charge transport in Graphene P3HT blends studied by Kelvin Probe Force Microscopy and FET characterizations** R.Rizzoli, G.P.Veronesse, A.Liscio, E.Treossi, F.Suriano, F.Rossella, V.Bellani, P.Samori, V.Palermo
40. **Field emission from graphene based composite thin films** Goki Eda, H. Emrah Unalan, Nalin Rupesinghe, Gehan A. J. Amaratunga, and Manish Chhowalla
41. **Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications** Lhadi Merhari
42. **Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics** F. Perepichka, Dmitrii F. Perepichka
43. **High work function materials for source/drain contacts in printed polymer thin film transistors** V. Sholin, S. A. Carter<sup>1</sup>, R. A. Street, A. C. Arias
44. **Challenge of Applying Ohmic Contacts to Gallium Arsenide Devices In Depth Look**  
<http://materion.com/~media/Files/PDFs/Microelectronics/Challenge%20of%20Applying%20Ohmic%20Contacts.pdf>
45. **Photoelectric Work Functions of (100) and (111) Faces of Silver Single Crystals and Their Contact Potential Difference** H. E. Farnsworth Ralph P. Winch
46. **Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver** A. W. Dweydari, C. H. B. Mee